Addition von Natriummalonester an ungesättigte Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Paul Weißheimer

aus Andernach a. Rh.

UNIV. LANDES BIBL.

Halle a. S.
1905.

Vorliegende Arbeit habe ich im Laboratorium des Herrn Geheimen Regierungsrates Prof. Dr. Volhard auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Vorländer ausgeführt und im August 1904 abgeschlossen.

Auch an dieser Stelle sage ich Herrn Prof. Vorländer für seine stets bereite Unterstützung meinen herzlichen Dank.

Druck von Conrad Weigt in Andernach a. Rh.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546028_0158

Theoretischer Teil.

Das Verhalten der ungesättigten Verbindungen gegen Addenden ist seit längeren Jahren Gegenstand eifriger Forschung. Die dabei gefundenen Resultate haben zur Aufstellung mehrerer Theorien geführt, die auf den verschiedensten Grundlagen aufgebaut sind und sich zum Teil in wesentlichen Punkten widersprechen. Als wichtiges Hilfsmittel bei diesen Untersuchungen hat sich der Natriummalonester erwiesen. Es wurde festgestellt, daß die Anlagerungsfähigkeit desselben sehr abhängig ist von der Anwesenheit eines Carbonyls in der ungesättigten Verbindung, und daß das Carbonyl seine Wirkung hauptsächlich dem ungesättigten Sauerstoff verdankt.[1]) Carbonylfreie Substanzen — ungesättigte Kohlenwasserstoffe — haben im Gegensatz zu carbonylhaltigen ein weit geringeres oder überhaupt kein Additionsvermögen für Natriummalonester, wie Vorländer und Hermann[2]) für eine Reihe von Derivaten des Phenyläthylens

$$C_6H_5 \cdot CH = CH_2$$

nachgewiesen haben. Auch wenn zwei benachbarte Doppelbindungen vorhanden sind, läßt sich nach Versuchen von Reinicke[3]) mit Natriummalonester kein

[1]) Vorländer, Liebigs Annalen 294, 298 (1897).

[2]) Chemisches Centralblatt 1899 (1), 729—731.

[3]) Reinicke, Dissertation Halle 1902.

Additionsprodukt gewinnen: Die Systeme $C=C-C=C$ und $C=C-C=N$ verhalten sich nicht wie die carbonylhaltige Kombination $C=C-C=O$. Den reaktionserleichternden Einfluß des Carbonyls deutet nun Vorländer[1]) in folgender Weise: Die in Aldehyden und Ketonen sehr große Aktivität des Carbonyls wird gering in Carbonsäuren, $\alpha\beta$ — ungesättigten Ketonen und Carbonsäureestern. Sie kann aber nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie nicht verschwunden sein, sondern muß sich an anderer Stelle des Moleküls in irgend einer Form nachweisen lassen. So zeigt sich eine Zunahme in der Aktivität der Kohlenstoffdoppelbindung in $\alpha\beta$ — ungesättigten Ketonen.

Malonester lagert sich an $\alpha\beta$ — ungesättigte Säureester und Ketone in der Weise an, daß der Malonesterrest an das β — Kohlenstoff-Atom tritt, während der Wasserstoff bez. Natrium an das α — Kohlenstoff-Atom wandert: z. B.

$$\begin{array}{lll} C_6H_5CH=CH-COOC_2H_5 & & \\ + & = & C_6H_5CH-CH_2COOC_2H_5 \\ & & | \\ CH_2(COOC_2H_5)_2 & & CH(COOC_2H_5)_2. \end{array}$$

Diese Regelmäßigkeit läßt sich nach Michael folgendermaßen erklären:[2]) Das negative Carbonyl stößt den negativen Malonesterrest von sich ab in die β=Stellung und zieht den Wasserstoff an in die α=Stellung, oder, wenn man nach Vorländer[3]) die elektrochemischen Eigenschaften der Atome berücksichtigt, so gibt ein Addend

$$\overset{+}{H}\ \overset{-}{R} \text{ mit der Kombination}$$

$$\begin{array}{llll} \overset{+}{C}=\overset{-}{C}-\overset{+}{C}=\overset{-}{O} & \text{das Additionsprodukt} & & \\ R\ \ H\ \ + \ \ - & & H\ \ R\ \ + \ \ - & \\ C-C-C=O & \text{und nicht} & C-C-C=O & \end{array}$$

Betrachtet man $\beta\gamma$ — und $\gamma\delta$ — ungesättigte Verbindungen, so ist zu erwarten, daß der Einfluß des Carbonyls in den Kombinationen

[1]) Vorländer, Liebigs Annalen 306, 66. Ber. 36, 1479.
[2]) J. f. prakt. Chemie, 45, 61 u. a. a. O.
[3]) Vorländer, Liebigs Annalen 306, 68.

$$C=CH_2-C=O$$
$$C=C-CH_2-CH_2-C=O$$

sich nicht in derselben Weise wie bei $\alpha\beta$— ungesättigten Verbindungen auf die Doppelbindungen erstreckt und eine Anlagerung des Malonesters nicht erfolgen wird. Nach in jüngster Zeit angestellten Versuchen von Neelmeier und Strunck vereinigen sich zwar $\beta\gamma$— Hydromuconsäureester und Phenyl —$\beta\gamma$— Crotonsäureester in benzolischer Lösung mit Natriummalonester, jedoch ist dabei noch nicht ermittelt, ob diese Reaktion ohne oder mit Verschiebung der Doppelbindung von der $\beta\gamma$— in die $\alpha\beta$— Stellung vor sich geht. Bei Allylaceton, Methylheptenon, Diallylmalonester und andern Verbindungen dieser Art findet eine nachweisbare Vereinigung mit Natriummalonester nicht statt.

Tritt der Addend $\overset{+}{H}\overset{-}{R}$ an eine Kette von Kohlenstoffdoppelbindungen

$$\overset{\delta}{C}=\overset{\gamma}{C}-\overset{\beta}{C}=\overset{\alpha}{C}-C=O,$$

so müßte nach den elektrochemischen Anschauungen die $\alpha\beta$— Doppelbindung am günstigsten für die Reaktion liegen.

Tatsächlich hat Vorländer festgestellt, daß die Anlagerung von Malonester an Cinnamylidenaceton, Cinnamenylacrylsäureester und Cinnamylidenacetophenon an den mittleren $\alpha\beta$— Kohlenstoffatomen vor sich geht. Jedoch dabei ist der aromatische Rest von großem Einfluß, denn nach meinen Versuchen mit Sorbinsäureester kann eine Addition wohl auch in $\alpha\delta$— Stellung erfolgen.

Außer diesen verschiedenen Arten ungesättigter Verbindungen gibt es eine große Klasse von Substanzen, welche gleichfalls eine Kohlenstoffdoppelbindung enthalten, deren Additionsvermögen indessen noch nicht geprüft worden ist, nämlich die Oxymethylenverbindungen, die Enolformen von β Diketonen und β Ketonsäureestern. Sie enthalten die Gruppe

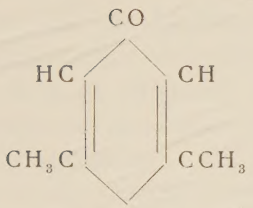
$$CO-C=C-OH$$

und besitzen saure Eigenschaften.

Ich habe nun das Verhalten des Natriummalonesters untersucht gegen Natriumsalze des Benzoylacetons, Benzoylacetophenons (Dibenzoylmethans) und der mit letzterem isomeren Oxyketone und festgestellt, daß Benzoylaceton und Benzoylacetophenon unter den gleichen Versuchsbedingungen wie bei den ungesättigten Ketonen kein Reaktionsprodukt liefern. Da ich bei den Oxyketonen, wie aus dem experimentellen Teile dieser Abhandlung hervorgeht, zu sicheren Resultaten nicht gelangte, so prüfte ich noch die Additionsfähigkeit des Natriumsalzes des p. Cumarsäuremethylesters, fand aber auch hier kein Reaktionsprodukt auf. Fragt man nun nach dem Grunde, weshalb eine Reaktion nicht oder nur in geringem Maße stattfand, so könnte man zunächst die mangelnde Additionsfähigkeit auf den Umstand zurückführen, daß Natriumsalze bei der Reaktion angewandt wurden. Es ist aber durch Untersuchungen Reinickes[1]) bewiesen, daß Natriummalonester sich nicht nur an die Ester ungesättigter Säuren, sondern auch an deren Salze anlagern läßt, wenn die Salze hinreichend löslich sind. Mit Hilfe der elektrochemischen Anschauungsweisen läßt sich nun das Nichteintreten einer Reaktion nach Vorländer passend erklären. Die Carbonyl-Energie, die z. B. in $\alpha\beta$— ungesättigten Ketonen an der Kohlenstoffdoppelbindung ausströmt, geht über zu der OH bez. ONa— Gruppe, welche dadurch an saueren bez. salzartigen Eigenschaften gewinnt. Es findet ein Übergang der Energie von dem Carbonyl über die Doppelbindung hinweg zum Hydroxyl statt; das System $CO-C=C-ONa$ gibt deshalb weder am Carbonyl noch an der Kohlenstoffdoppelbindung nach außen viel Energie ab und ist unfähig, Natriummalonester zu addieren.

Die eigenartigen Additionsprodukte, die ich aus 2,6 Dimethylpyron mit Natriummalonsäurediäthylester, Natriummalonsäuredimethylester und Methylmalonsäurediäthylester darstellte, sprechen zu Gunsten dieser Auffassung. Das Dimethylpyron

[1]) Reinicke, Dissertation Halle 1902.



Dimethylpyron

ist als Anhydrid eines Oxyketons am Carbonyl und an den beiden Kohlenstoffdoppelbindungen ziemlich inaktiv. Es bildet mit Natriummalonester keine Additionsprodukte der gewöhnlichen Art, auch werden nicht der Zahl der Doppelbindungen entsprechend 2 Moleküle Malonester aufgenommen. Wahrscheinlich hat sich die Energie des Carbonyls, des Ringes und der Doppelbindungen am C—O—C oder am Äthersauerstoff verdichtet, der so zum Angriffspunkt für den Malonester wird.

Experimenteller Teil.

I. Benzoylacetonnatrium und Natriummalonester.

Das Benzoylaceton wurde nach der von Claisen[1]) angegebenen Vorschrift durch Kondensation von Essigäther mit Acetophenon vermittelst metallischen Natriums, Lösen des gebildeten Natriumsalzes in Wasser und Ausfällen des Ketons mit Essigsäure dargestellt.

Bei den Versuchen, die Anlagerung des Natriummalonesters an Benzoylacetonnatrium in absolut alkoholischer Lösung vorzunehmen, wurde das Keton gespalten. Ich vermied daher möglichst überschüssigen Alkohol, indem ich Natriummalonester durch Einwirkung von Malonester auf in trocknem Benzol suspendiertes Natriumaethylat darstellte und zu dieser Suspension von Natriummalonester in Benzol entweder direkt das feste Natriumsalz des Benzoylacetons oder das freie Keton selbst in fester Form zusetzte; in letzterm Falle wandte ich zur nachherigen Bildung des Natriumsalzes natürlich 2 Moleküle Natriumäthylat an.

Benzoylaceton + Malonester + 2 Natrium.

Zu 2,3 g (2 At.) Natriumdraht in circ. 50 ccm trocknem Benzol wurde etwas mehr als die berechnete Menge wasserfreien Äthylalkohols gebracht (5,6 statt 4,6 g), und die Mischung 3—4 Stunden bis zum vollständigen Verschwinden des Metalls auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. (Bei diesem wie auch bei sämtlichen

[1]) Claisen, Liebigs Annalen 291, 51 [1896].

folgenden Versuchen war die Luftfeuchtigkeit durch ein aufgesetztes Chlorcalciumrohr abgeschlossen.) Nach dem Abkühlen wurden 8 g (1 Molekül) frisch destillierter Malonsäurediäthylester und das Keton in gepulverter Form (8,1 g = 1 Molekül) zugegeben. Da in der Kälte keine Reaktion eintrat, so wurde 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt, wobei die Masse mit brauner Farbe in Lösung ging. Zur Aufarbeitung wurde das erkaltete Reaktionsgemisch mit stark alkalischem — um eine Aufnahme des Ketons durch den Äther zu verhindern — Wasser geschüttelt und zur Erleichterung des Benzols Äther hinzugefügt. Die von der alkalisch-wäßrigen Lösung im Scheidetrichter getrennte Benzol-Äthermischung hinterließ nach dem Verdunsten ein Öl, das bei der Destillation zwischen 190—200° (dem Siedepunkte des Malonesters) bis auf einen geringen braunen Rückstand überging. Das 1,3 g wiegende Destillat wurde zur weiteren Identifizierung mit Mesityloxyd in Dimethylhydroresorcin vom Sm. P. 148° übergeführt.[1]) Die wäßrige noch Dimethylhydroresorcin enthaltende Lösung gab mit Formaldehyd einen Niederschlag von Methylenbisdimethyldihydroresorcin vom Sm. P. 189°.

Die alkalische wäßrige Lösung wurde nach Durchblasen von Luft zur Vertreibung des Äthers unter Kühlung mit Essigsäure versetzt, wobei ein kristallinischer Körper ausfiel. Derselbe wog nach dem Absaugen und Trocknen 6,5 g; er schmolz bei 56°, nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol bei 57—58°, besaß den eigentümlichen Geruch des Benzoylacetons, seine alkoholische Lösung färbte Eisenchlorid-Lösung rotbraun, die in Alkohol gelöste und mit Wasser ausgespritzte Substanz war leicht löslich in Kalilauge, schwerer in Sodalösung. Beim Erwärmen des in Wasser unlöslichen Körpers mit Kalilauge entstand Acetophenon. Die Ausfällung besitzt somit alle Eigenschaften des Benzoylacetons.

Die essigsaure wäßrige Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure bis zur Reaktion auf

[1]) Vorländer, Liebigs Annalen 294, 314.

Methylorange ausgeäthert. Als Abdunstungsprodukt blieb eine etwas schmierige Substanz zurück, die nach dem Abpressen und Trocknen auf porösem Ton 0,3 g wog. Sie gab in alkoholischer Lösung $FeCl_3$ Reaktion, schmolz nach vorherigem Sintern unscharf bei 123° und bestand aus einer Mischung von Benzoylaceton und Benzoësäure.

Benzoylacetonnatrium + Malonester + 1 Natrium.

Zur Darstellung des Natriumsalzes des Benzoylacetons wurde eine Natriumäthylatsuspension, erhalten durch Erhitzen von Natrium mit Benzol und der gerade hinreichenden Menge absoluten, über K_2CO_3 gekochten Äthylalkohols, mit etwas mehr als der berechneten Menge des Ketons, das in trocknem Äther gelöst war, zusammengebracht, der Äther im Vacuum abgedunstet und das Salz im Vacuum getrocknet.

Zu der wie bei dem ersten Versuche bereiteten Natriumäthylatsuspension in Benzol (1,15 g Natrium) gab ich 8,8 ($1^1/_{10}$ Moleküle) Malonester und 9,2 g (1 Molekül) Benzoylacetonnatrium. Nach fünfstündigem Kochen hatte sich das Gemisch bis auf einige am Boden des Kölbchens sitzende weiße Krusten gelöst; diese Lösung erstarrte jedoch beim Erkalten zu einer homogenen Masse, welche beim Schütteln mit verdünnter Alkalilauge nur allmählich verschwand.

Das mit Äther erleichterte, im Scheidetrichter abgetrennte Benzol hinterließ nach dem Abdunsten eine geringe Menge eines braunen Öls von Acetophenongeruch.

Die wäßrige Lösung ließ nach dem Ansäuern mit Essigsäure 6,6 g unverändertes Benzoylaceton vom Sm. P. 58° fallen, das auch hier durch $FeCl_3$ Reaktion und sonstige Eigenschaften als solches charakterisiert wurde. Das angewandte Benzoylacetonnatrium entspricht 8,1 g Benzoylaceton.

Dem salzsauer gemachten Filtrate wurde durch Äther eine geringe Menge eines kristallinischen Rückstands entzogen; seine alkoholische Lösung färbte Eisenchlorid braunrot, Natriumkarbonat löste ihn nur teilweise; beim

Erhitzen mit Wasser ging ein Teil sofort in Lösung, der andere verflüssigte sich zu Öltropfen. Zu weitern Untersuchungen reichte das Material nicht aus; doch liegt zweifelsohne eine Mischung von Benzoylaceton mit etwas Benzoësäure vor.

Nach diesen Versuchen bildet sich ein Anlagerungsprodukt aus Natriummalonester und Benzoylacetonnatrium gar nicht oder nur in geringem Grade.

II. Benzoylacetophenon und Natriummalonester.

Zur Darstellung des Benzoylacetophenons wählte ich das Claisen'sche Verfahren.[1]) Benzoësäureäthylester und Acetophenon werden durch Natriumdraht kondensiert, die bräunliche Masse wird in geeigneter Weise mit Wasser und Ligroin, dann mit ganz verdünnter Kalilauge behandelt, die einzelnen Auszüge werden mit Essigsäure bis zur eben beginnenden Abscheidung versetzt und die Fällung durch Einleiten von Kohlensäure vollendet. Das getrocknete Keton wird aus möglichst wenig heißem Methylalkohol umkristallisiert und so in kleinen kurzen Prismen erhalten, die gewöhnlich schwach rötlich gefärbt sind. Die von Perkin angegebene, von Claisen übernommene und in die Literatur übergegangene Angabe des Schmelzpunktes (81°) wurde von J. Wislicenus[2]) richtig gestellt (77° – 78°). Dieser Forscher gibt in einer interessanten Abhandlung dem alten „Dibenzoylmethan" die Formel eines Ketoenols

$$C_6H_5 - C(OH) = CH - CO - C_6H_5$$

sowie den Namen eines α — Oxybenzalacetophenons.[3])

[1]) Claisen, Liebigs Annalen 291, 52.

[2]) Wislicenus, Liebigs Annalen 308, 228; vergl. hierzu die neueren Untersuchungen von S. Ruhemann.

[3]) Siehe indes Claisen, Berichte 36, 3682.

Seine Versuche, das Keton zu esterificieren, blieben indes erfolglos.[1])

Die Aufarbeitung eines in absolut alkoholischer Lösung angestellten Versuches, bei dem das Reaktionsgemisch 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde, ergab neben wenig verändertem Keton Acetophenon und Benzoësäure als Spaltungsprodukte. Ich arbeitete deshalb bei der Wiederholung in benzolischer Lösung.

1,54 g Natriumdraht (2 At.) in 30 ccm trocknem Benzol löste ich durch ungefähr dreistündiges Erhitzen mit etwas mehr als der berechneten Menge wasserfreien Äthylalkohols auf und gab nach erfolgter Abkühlung 5,4 g (1 Molekül) Malonsäureäthylester und 7,5 g (1 Molekül) gepulvertes Benzoylacetophenon hinzu. Nachdem während des zweistündigen Erhitzens vollständige Lösung eingetreten war, ließ ich erkalten, brachte die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und entzog ihr nach Zusatz von Äther und Ligroin unverändertes Keton durch mehrfaches Durchschütteln zuerst mit Wasser, dann mit alkalihaltigem Wasser und schließlich mit fünfprozentiger Kalilauge gemäß der von Claisen zur Darstellung des Ketons gegebenen Vorschriften. Aus den einzelnen Auszügen fällte ich nach Zusatz von Essigsäure unter Eiskühlung das Benzoylacetophenon durch sofortiges Einleiten von Kohlensäure aus. Das Gewicht der vereinigten Fällungen betrug nach dem Trocknen 6.8 g. Sm. P. 77°, nach Umkristallisieren aus Methylalkohol schöne Tafeln vom Sm. P. 77—78° Die alkoholische Lösung gibt mit $FeCl_3$ rotviolette Färbung; beim Stehen scheiden sich allmählich Krusten ab.

Aus der mit Salzsäure angesäuerten wäßrigen Flüssigkeit erhielt ich durch Ausäthern ein wenig eines kristallinischen Körpers, der aus Wasser in weichen weißen Nadeln kristallierte und den Schmelzpunkt der Benzoë-

[1]) Pond und seine Mitarbeiter erhalten aus αBenzalacetophenondibromid und Natriumaethylat ein Öl, das zum Teil aus

$$C_6H_5C(OC_2H_5)=CH-CO-C_6H_5$$

besteht. Chemisches Centralblatt 1902 (1) 37.

säure (121°) besaß. Das Äther-Benzol-Ligroingemisch hinterließ nach dem Abdunsten ein braunes, nach Acetophenon riechendes, nicht näher untersuchtes Öl.

Ein Additionsprodukt aus Benzoylacetophenonnatrium und Natriummalonester ist nach diesen Versuchen nicht entstanden.

III. p. Oxybenzalacetophenonnatrium und Natriummalonester.

Ich bereitete mir das p. Oxybenzalacetophenon nach der Vorschrift Kostaneckis[1]) durch Einwirkung des p. Oxybenzaldehyds auf Acetophenon vermittels Natronlauge. Die entstandene tiefgelbe Lösung wird in verdünnte Salzsäure eingetragen, wobei sich das Keton zuerst ölig abscheidet, nach kurzem aber erstarrt. Es muß durch Lösen in Natronlauge, Wiederausfällen mit Salzsäure und mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol gereinigt werden. Sm. P. 182—183,5°.

Versuch in alkoholischer Lösung.

Man löst 1,38 g Natrium (2 Atome) in der fünfzehnten bis zwanzigfachen Menge wasserfreien Äthylalkohols und fügt nach Abkühlung 6,7 g (1 Molekül) p. Oxybenzalacetophenon und 6 g (ber. 4,8) Malonester hinzu; es bildete sich sofort das zinnoberrote feste Natriumsalz des Ketons, das selbst bei sechs- bis siebenstündigem Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum größten Teil ungelöst blieb. Darauf bereitete ich durch Zusatz von Alkohol, Wasser und dem vierfachen der berechneten Menge Kalilauge eine homogene Lösung und ließ ungefähr 14 Tage zur Verseifung bei Zimmertemperatur in verschlossenem Kolben stehen. Nach Abdunsten des Alkohols wurde die stark nach Acetophenon

[1]) Bablich und Kostanecki, B. 29 (1), 236.

riechende Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und zur Ausfällung unveränderten Ketons unter Eiskühlung mit Essigsäure angesäuert, nachdem bei einem Parallelversuche festgestellt war, daß Essigsäure kein etwa entstandenes Reaktionsprodukt fällte. (Nach dem Einleiten von Kohlendioxyd und Abfiltrieren der entstandenen schmierigen Fällung erzeugte nämlich Essigsäure in dem Filtrate keinen Niederschlag mehr.) Das abgeschiedene trotz längeren Stehens nicht fest werdende Harz trennte ich von der wäßrigen Lösung, schüttelte letztere mit Äther und erhielt nach Abdunsten desselben einen braunen etwas schmierigen mit weißen Nädelchen durchsetzten Rückstand, der leicht löslich war in Alkohol und warmem Wasser; die alkoholische Lösung gab dunkelbraunrote $Fe\,Cl_3$ Reaktion. Aus der Lösung in Sodawasser fielen mit Salzsäure braune Flocken, die auf porösem Ton abgepreßt eine schmierige Masse von unbestimmbarem Schmelzpunkt bildeten. In essigsaurer Lösung lieferte das Produkt mit Phenylhydrazin sofort einen kristallinischen Niederschlag vom Sm. P. 177°, wodurch es als p-Oxybenzaldehyd erkannt wurde. (Sm. P. von dessen Phenylhydrazon 178°.)

Aus der vom Äther befreiten, mit Salzsäure übersättigten Flüssigkeit wurde durch Schütteln mit Äther ein brauner, wegen seiner geringen Menge nicht näher untersuchter Lack erhalten.

Versuch in Benzollösung.

Das Reaktionsgemisch — 3,08 g (2 Atome) Natrium, in Alkohol gelöst, 11,5 (ber. 10,7) g Malonester und 15 g (1 Molekül) Keton — wurde 7 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, ohne daß eine Veränderung des ausgeschiedenen roten Salzes zu bemerken war. Nach Abdestillieren des Benzols bereitete ich mit überschüssiger alkoholisch-wäßriger Kalilauge eine homogene Lösung und ließ sie vierzehn Tage bei Zimmertemperatur stehen. Nunmehr wurde der Alkohol abgedunstet, die Kalilauge mit Essigsäure abgestumpft und durch Einleiten von Kohlendioxyd unter Eiskühlung eine trotz längeren Stehens zum Teil

schmierig bleibende Masse gefällt. Der Schmelzpunkt des festen Anteils der Fällung lag zwischen 175—180°. Eine Reinigung wurde versucht durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen mit verdünnter Salzsäure unter Kühlung. Es resultierte jedoch wiederum ein brauner Lack, der nicht gewogen wurde.

Da eine Probe des dunkelroten alkalischen Filtrates beim Ansäuern mit Essigsäure weder Fällung noch Trübung zeigte, so wurde die ganze Lösung mit Salzsäure übersättigt, von etwas braunem Harz abfiltriert, viermal mit Äther, dann mit Essigäther geschüttelt und die Lösungsmittel mittels Tropftrichters in einem Kölbchen abdestilliert. Den Rückstand, der das ev. entstandene Reaktionsprodukt enthalten mußte, erhitzte ich zur Kohlensäureabspaltung auf 160°; es war jedoch vornehmlich zwischen 130—140° nur das Entweichen von Essigsäuredämpfen zu konstatieren. Bei längerem Erhitzen sublimierten in den Hals des Kölbchens weiße Nadeln mit schwach rotem Schimmer. Löslich waren sie in heißem Wasser, aus dem sie beim Erkalten auskristallisierten, ferner in Alkohol und Sodalösung; die alkoholische Lösung färbte Eisenchlorid rotviolett; die Lösung der Substanz in Eisessig, mit Phenylhydrazin und etwas Wasser versetzt, lieferte sofort ein kristallinisches Hydrazon. Auf Ton abgepreßt schmolz das Sublimat scharf bei 115—116°, besteht somit, wie auch durch Vergleich mit einem anderen Präparate festgestellt wurde, aus p-Oxybenzaldelyd.

Der Rückstand im Kölbchen, ein brauner, fester Lack, wurde mit Sodalösung erwärmt, die dunkelbraune Lösung von harzigen Bestandteilen abfiltriert und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die abgeschiedenen braungefärbten Flocken wogen, auf Ton getrocknet, 4,7 g, lösten sich kaum in kochendem Wasser, Benzol, Petroläther, leicht in Alkohol, Eisessig, Essigäther. Der Körper konnte jedoch nur als braune harte Kruste, nicht in reinerem Zustande erhalten werden.

Durch Ausäthern der sauern Lösung wurden ziemlich reine Kristalle gewonnen. Sie färbten in alkoholischer

Lösung Eisenchlorid dunkelrot, schmolzen bei 107—109°, lieferten ein Phenylhydrazon vom Smp. 175—177° und waren aus sodaalkalischer Lösung durch Kohlensäure als rein weißes Produkt ausfällbar. Hierdurch charakterisierten sie sich als beim vorherigen Erhitzen nicht sublimierter p-Oxybenzaldehyd.

Ich hatte nunmehr zu untersuchen, in welchem Stadium des Prozesses diese beobachteten Harzbildungen, Verschmierungen und Spaltungen vor sich gingen.

p-Oxybenzalacetophenon + Malonester + 2 Natrium.
(In alkoholischer Lösung.)

Ich löste 2,3 g (2 Atome) Natrium in der zwanzigfachen Menge absoluten Äthylalkohols, setzte 8,8 g Malonester ($1^1/_{10}$ Moleküle) und 11,2 g (1 Molekül) p-Oxybenzalacetophenon zu und erhitzte 5 bis 6 Stunden am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wurde das ungelöste zinnoberrote Natriumsalz abfiltriert und in kaltem Wasser gelöst, wobei starker Acetophenongeruch bemerkbar war. Auf Zusatz von Wasser fiel ein kristallinischer schön gelber Körper aus, die Fällung wurde durch Einleiten von Kohlensäure vervollständigt. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton wog das orange gefärbte Produkt 6,9 g, schmolz von 176—180° zu einer bräunlichroten Flüssigkeit und hatte nach einmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 182—183° des p-Oxybenzalacetophenons.

Als ich, um mich von der Vollständigkeit der Ausfällung zu überzeugen, nochmals Kohlendioxyd in die wäßrige Lösung einleitete, schieden sich voluminöse, schwach gelbe Flocken ab, die für sich abgesaugt wurden und nach dem Abpressen und Trocknen auf porösem Ton ein weiß-hellgelbes Pulver vom Gewichte 0,5 g bildeten. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes begann die Substanz von 135° ab zu sintern; von 142—155° schmolz sie zu einer braunroten Flüssigkeit. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther erhielt ich grünlich gelbe, kurze, derbe Prismen vom unscharfen Schmelz-

punkte 144—149°. Die alkoholische Lösung zeigte dieselbe olivengrüne $FeCl_3$ Reaktion wie auch die 6,9 g betragende Fällung, und wie das p-Oxybenzalacetophenon, von dem ich ausgegangen war. Reine konzentrierte Schwefelsäure lieferte eine orange Lösung, Wasser fällte daraus voluminöse Flocken. Die zweite Fällung unterschied sich von der ersten auch durch ihr Verhalten gegen Sodalösung: in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgespritzt löste sie sich mit gelbroter Färbung vollkommen auf, mit verdünnter Salzsäure wieder ausfallend, während sowohl die erste Fällung wie auch das Ausgangsprodukt bei der gleichen Prüfung eine Anzahl Flöckchen ungelöst ließen, die erst auf Zusatz von KOH verschwanden. Schließlich löste ich die niedrig schmelzende Substanz noch in Essigsäureanhydrid und erwärmte kurze Zeit mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Auf Zusatz von Wasser schieden sich allmählich gelbliche Flocken ab; nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bildeten sie fast farblose Nadeln, die von 96° ab sinterten und von 110—112° zu einer hellbraunen Flüssigkeit schmolzen. (Smp. des Acetyl-p-Oxybenzalacetophenons 129—130°.)

Ich mußte mich mit diesen Vorversuchen begnügen und es mir versagen, die Natur des Körpers aufzuklären.

Die hellbraun bis rot gefärbte Lösung, in der Kohlendioxyd keine Fällung mehr verursachte — in einer Probe rief Salzsäure nur eine Trübung hervor — hatte den intensiven Geruch des Acetophenons.

Aus diesem Versuche geht einerseits hervor, daß p-Oxybenzalacetophenon nur dann in wägbarem und reinem Zustand wiedergewonnen werden kann, wenn eine längere Berührung desselben mit Kalilauge vermieden wird, andererseits erhellt, daß der größte Teil des Ketons wegen der Unlöslichkeit seines Natriumsalzes sich der Reaktion entzieht. Ob der lösliche Teil desselben eine Anlagerung mit Natriummalonester eingeht, erscheint zweifelhaft, da als Spaltungsprodukt Acetophenon und p-Oxybenzaldehyd beobachtet wurden.

IV. Salicylalacetophenon und Natriummalonester.

Das o-Oxybenzalacetophenon stellte ich mir sowohl nach der Anweisung Kostaneckis[1]) wie auch nach der von Harries[2]) dar. Die letztere hat den Vorzug, daß die Bildung des nach dem ersteren Verfahren als Nebenprodukt entstehenden Oxybenzaldiacetophenons vermieden und so die Ausbeute an Salicylalacetophenon erhöht wird. Der Schmelzpunkt des mehrfach aus Benzol umzukristallisierenden Produktes liegt bei 153—154°.

Ich löste 3,08 g (2 Atome) Natrium in 60 g absoluten wasserfreien Äthylalkohols, fügte zuerst das Keton (15 g = 1 Molekül) hinzu, das sofort größtenteils mit blutroter Farbe in Lösung ging, und dann 11,5 (ber. 10,7) g Malonester. Das Reaktionsgemisch bildete nach kurzem eine dunkelrote Lösung, die sieben Stunden am Rückflußkühler erhitzt wurde. Danach blieb sie mit dem vierfachen der berechneten Menge Kalilauge 14 Tage zur Verseifung bei Zimmertemperatur stehen. Nach Abdunstenlassen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser ätherte ich die dunkelrote, Acetophenongeruch besitzende Flüssigkeit, in der braune Öltropfen suspendiert waren, aus. Als Rückstand des Äthers blieb ein braunes Öl — Acetophenon nebst sehr wenig eines festen Körpers.

Nachdem ich festgestellt hatte, daß Salicylalacetophenon durch Kohlendioxyd aus schwach alkalischer Lösung vollständig als gelbe Substanz ausgefällt wird und Essigsäure in dem Filtrate keine Trübung mehr erzeugt, stumpfte ich die vom Äther befreite Lösung mit verdünnter Salzsäure ab und leitete in die schwach alkalische Flüssigkeit unter Eiskühlung Kohlendioxyd ein. Die ausfallende Schmiere erstarrte erst nach längerer Zeit zu einer braunen Kruste, die sich an den Wandungen des Becherglases fest angesetzt hatte (= 3,2 g).

Eine Probe des Filtrates gab mit Essigsäure eine weiße Fällung, die sich im Überschuß der Säure löste, aber nach einiger Zeit sich in Flocken allmählich wieder

[1]) Bablich und Kostanecki, Ber. 29, 233.
[2]) Harries und Busse, Ber. 29, 3789.

abschied. Ich säuerte daher die ganze Lösung mit Essigsäure an und saugte den voluminösen flockigen Niederschlag ab. Derselbe ist leicht löslich in Chloroform, kaum in heißem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, schwer in Weingeist und absolutem Alkohol; aus der alkoholischen Lösung fällt er mit Wasser flockig aus, diese Fällung löst sich in Sodalösung nur sehr wenig, eine andere Probe gleicher Art löst sich zwar in Kalilauge mit gelber Farbe, nach kurzer Zeit scheidet sich jedoch ein gelber Körper ab, der, auf ein Filter gebracht, in Wasser schwer, in Essigsäure leicht löslich ist. Das auf Ton flüchtig abgepreßte Rohprodukt schmilzt von 192 -208° zu einer braunen Flüssigkeit. Aus absolutem Alkohol kristallisiert die Substanz in schönen, feinen, farblosen Nädelchen, aus Weingeist in weichen, weißen, haarähnlichen Gebilden. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Weingeist schmilzt sie bei 196—197° zu einer gelben Flüssigkeit, das zur Bestimmung des Schmelzpunktes dienende Röhrchen war oberhalb der geschmolzenen Substanz hellgrün gefärbt. Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung des Rohproduktes dunkelrote, die des einmal umkristallisierten Körpers braunrote Färbung. Mit konzentrierter reiner Schwefelsäure zeigt letzterer eine zwar nur langsam entstehende, aber deutliche Gelbfärbung; in warmer Kalilauge ist er kaum löslich; die Lauge färbt sich dabei gelb.

I. 0,1338 g geben 0,3720 g CO_2 und 0,0762 g H_2O
II. 0,1678 g geben 0,4677 g CO_2 und 0,0904 g H_2O

	Gefunden	
	I.	II.
% C =	75,83	76,02
„ H =	6,37	6,02

Die Natur dieses Körpers, dessen Menge noch nicht 1 g betrug, habe ich nicht aufgeklärt. Die Vermutung liegt nahe, daß sich Acetophenon an das Keton angelagert haben und ein Produkt ähnlich dem von Kostanecki[1]) beschriebenen Dibenzaltriacetophenon oder Benzaldiacetophenon entstanden sein könnte. Jedoch bilden sich aus

[1]) Kostanecki, Ber. 29. 1494.

Salicylalacetophenon mit Kalilauge allein solche Körper nicht. Ich ließ 3 g in c. 30 ccm Spiritus gelösten Ketons mit 18 g fünfzigprozentiger Kalilauge und Wasser 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen und dann den Alkohol der blutroten Lösung abdunsten. Es schied sich ein braunes, am Geruch als Acetophenon kenntliches Öl ab. Durch Einleiten von CO_2 in die vom Öl getrennte, mit Essigsäure versetzte, noch alkalische Lösung wurde nur wenig unverändertes Keton gefällt. Das Filtrat davon gab weder beim Ansäuern mit Essigsäure noch mit Salzsäure einen Niederschlag, sondern roch intensiv nach Salicylaldehyd. Über einen ähnlichen Versuch mit demselben Ergebnis hat Kostanecki berichtet.[1]) Daß sich Malonester an der Bildung des Körpers beteiligt hat, ist wegen der mit Eisenchlorid und Schwefelsäure entstehenden Färbungen nicht wohl anzunehmen, obwohl im Falle der Malonester-Anlagerung ein durch Abspaltung von CO_2 und H_2O entstehendes Lakton $C_{17}H_{14}O_3$

eine ähnliche prozentische Zusammensetzung ($\%$ C = 76,7, $\%$ H = 5,2) besitzen würde.

Der ätherische Auszug des mit Salzsäure übersättigten Filtrates hinterließ nach dem Abdunsten des Eisessigs eine teilweise kristallinische, durch ölige Bestandteile braun gefärbte Masse von intensivem zimtähnlichem Geruch, leicht löslich in Wasser, Sodalösung und Alkohol. Die alkoholische Lösung färbte $FeCl_3$ grünlich-rotbraun, das gelbbraune Öl ließ sich jedoch von den rosettenförmig angeordneten Nädelchen, die bei c. 120° unter lebhafter Gasentwickelung schmolzen, auf keine Weise trennen. Auch durch Erhitzen der Masse auf 160° bis zur beendeten Gasentwickelung entstand ein dunkles Öl von aromatischem, zimtähnlichem Geruch, in dem sich nur wenig

[1]) Berichte 29, 242, Anm. 3.

eines festen Körpers absetzte. Soda löste beim Erwärmen einen Teil unter Aufbrausen, Salzsäure fällte aus der Lösung ein braunes, nicht fest werdendes Öl.

Während bei der p-Verbindung des Oxybenzalacetophenons die Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes in Alkohol einen Grund zur nicht oder nur wenig erfolgten Anlagerung des Malonesters bilden könnte, liegt bei dem Salicylalacetophenon dieses Bedenken nicht vor. Daß trotzdem die Frage des Additionsvermögens nicht gelöst werden konnte, beruht auf der Empfindlichkeit des Ketons einerseits gegen Kalilauge, andererseits gegen Natriumäthylat (s. u.). (Natriummalonester ist bekanntlich in absolut alkoholischer Lösung durch Alkoholyse teilweise in freien Malonester und freies Natriumäthylat zerfallen.)

Natrium-Salicylalacetophenon und Natriumäthylat.[1])

Die alkoholische Lösung von 2 Atomen Natrium wurde mit einem Molekül Keton c. 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch bestand aus einem roten Bodensatz und einer roten Flüssigkeit. Bis zur klaren Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt, der Alkohol abgedunstet und mit (Essigsäure und) CO_2 gefällt. Erst nach mehrtägigem Stehen wurde die ausgefallene Schmiere fest; umkristallisieren ließ sie sich nicht.

V. Anisal-Acetophenon und Natriummalonester

$(OCH_3 . C_6H_4 . CH = CH - COC_6H_5)$.

Analog dem Kostaneckischen Verfahren zur Darstellung des Benzalacetophenons[2]) stellte ich das Anisalacetophenon dar.

[1]) Aus Benzalacetophenon und Natriumäthylat erhielt ich ein aus Alkohol in weißen Nadeln kristallisierendes Polymerisationsprodukt vom Smp. 272°.

[2]) Kostanecki, Ber. 29, 1492.

27 g Anisaldehyd und 24 g Acetophenon werden in 200 g Alkohol gelöst und 20 g zehnprozentige Natronlauge zugesetzt. Die alkoholische Lösung färbt sich gelb und nach einiger Zeit scheiden sich büschelförmig vereinte gelbe Nadeln aus. Das Kondensationsprodukt wird nach vierundzwanzigstündigem Stehen abgesaugt und durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol in schwach gelben Nadeln vom Smp. 78° erhalten. Es ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Chloroform, Essigäther in der Kälte leicht löslich; in Petroläther löst es sich in der Hitze und kristallisiert daraus beim Erkalten in feinen Nadeln. Mit reiner konzentrierter Schwefelsäure entstehen dunkelrote Lösungen.

I.[1])	0,2081	g	geben	0,6133	g	CO_2	und	0,1113	g	H_2O.
II.	0,2126	g	„	0,6308	g	„	„	0,1190	g	„
III.	0,2022	g	„	0,5991	g	„	„	0,1102	g	„

Berechnet für	Gefunden		
$C_{16}H_{14}O_2$	I	II	III
%C = 80,67	80,38	80,92	80,82
%H = 5,88	5,98	6,26	6,09

Durch Zufließenlassen einer Bromlösung in Chloroform zu einer Lösung von Anisal-Acetophenon in Chloroform und Abdunsten des Lösungsmittels im Exsiccator erhielt ich eine weiß-braune Masse eines Bromids, das aus Eisessig in weißen breiten Nadeln kristallisiert und bei 134—135° unter Braunwerden und Gasentwickelung schmilzt.

0,96 g Natrium (1 Atom) wurden in 20 g absoluten Äthylalkohols gelöst und 7,5 g ($1^1/_{10}$ Molekül) Malonsäureäthylester sowie 10 g (1 Molekül) gepulvertes Keton zugefügt. Bei längerem Stehenlassen in der Kälte wurde keine Reaktion beobachtet. Während des darauffolgenden sechsstündigen Erhitzens auf dem Wasserbade unter Rückfluß trat mit dunkelroter Farbe Lösung ein, die nach dem Erkalten dickflüssig erschien. Mit Alkohol, Wasser und einem Überschuß von Kalilauge versetzt blieb die homogene Flüssigkeit 12 Tage bei Zimmertemperatur

[1]) Analysen von E. Strunck.

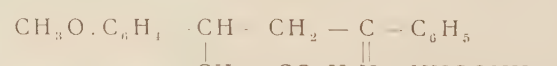
stehen, dann ließ ich den Alkohol an der Luft abdunsten, filtrierte die nach Acetophenon riechende Flüssigkeit von ziemlich viel Harz ab und säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an bis zur Reaktion auf Methylorange. Da die ausfallende braune schmierige Substanz trotz mehrtägigen Stehens nicht fest wurde, so nahm ich sie mit Äther auf, schüttelte auch die saure Lösung mehrfach mit Äther, destillierte mittels Tropftrichter in einem Kölbchen ab (Gew. des Rückstands 10,6 g) und erhitzte im Schwefelsäurebad zur Abspaltung von Kohlendioxyd.

Schon bei 70° begann die Kohlensäure-Entwickelung, die während des langsamen bis 135° gesteigerten Erhitzens recht lebhaft verlief. (Gewicht nach beendeter Abspaltung 7,4 g.) Währenddessen sublimierten prächtige weiße, weiche, baumartig verwachsene Kristallnadeln in den Hals des Kolbens. Sie waren leicht löslich in Alkohol (die alkoholische Lösung gab keine $FeCl_3$ Reaktion) und heißem Wasser, aus letzterem beim Erkalten in Nadeln und Blättchen auskristallisierend. Der Körper schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 118 -119°, nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser — ich bemerkte dabei den eigenartigen Geruch der mit Wasserdämpfen flüchtigen Benzoësäure — schmolz das Sublimat bei 121—122° zu einer klaren Flüssigkeit. Eine Probe desselben wurde mit Alkohol und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gekocht und gab, auf Soda gegossen, den charakteristischen Geruch des Benzoëesters.

Der Kolbeninhalt erstarrte nach dem Erkalten zu einer äußerst harten, braunen Masse; Proben derselben waren leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig; beim Kochen mit Wasser schied sich ein braunes Öl ab, während ein Teil in Lösung ging, der beim Erkalten als starke Trübung wieder zum Vorschein kam. Eisenchlorid gab mit der alkoholischen Lösung zuerst Braunfärbung, dann einen braunen Niederschlag. Ich erwärmte die Masse mit Sodawasser und filtrierte von ungelösten, festen, braunen Substanzen ab, die beim Erwärmen für sich mit neu zugesetztem Sodawasser nicht in Lösung gingen,

sondern zu einem Harze sich verflüssigten. Durch Ansäuern des Filtrates mit verdünnter Schwefelsäure erfolgte starke Trübung und Abscheidung von schmierigen Produkten, die nach mehrtägigem Stehen ziemlich fest wurden, während die trübe Lösung sich geklärt und Flocken sich abgesetzt hatten. Ich saugte ab und ätherte die saure Lösung aus.

In der abgesaugten harzigen Masse (c. 4 g) mußte das Kondensationsprodukt vorliegen. Da jedoch wenig Aussicht war, daraus durch Umkristallisieren ein reines Produkt zu erhalten, so verwandelte ich die Säure in ihr Semicarbazon, indem ich sie in verdünntem Alkohol löste und mit 3 g salzsaurem Semicarbazid und der berechneten Menge essigsauren Natrons versetzte.[1]) Nach längerem Stehen begann sich eine dunkelgelbe Substanz abzuscheiden. Dieselbe wurde abgesaugt; sie war löslich in Sodalösung, schwer löslich in Wasser und wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle rein weiß erhalten: gekreuzte Stäbchen; Smp. 202—203° unter Zersetzung. Aus der Mutterlauge lassen sich noch ziemliche Mengen gelblich weißer Säure gewinnen.



0,1988 g verbrauchten zur Neutralisation 10,5 ccm Barytwasser (f = 0,0537).

Berechnet auf $C_{19}H_{21}O_4N_3$	Gefunden
355	352,6.

0,1690 g gaben 0,3982 g CO_2 und 0,0978 g H_2O

0,1184 g „ bei 21,2° und 761,5 mm 12,6 ccm Stickgas.

Berechnet auf $C_{19}H_{21}O_4N_3$	Gefunden
C 64,17	64,26
H 5,96	6,47
N 11,86	12,15

Die abgedunstete Ausätherung der salzsauren Lösung hinterließ einen weißgelben, etwas pappigen Rückstand (= 1,1 g) vom Smp. 107—108°, der ebenfalls als Benzoë-

[1]) Vergl. Stobbe, Ber. 34, 656.

säure und zwar in etwas unreiner Form vorliegend erkannt wurde.

Es hat demnach eine Anlagerung des Malonesters an Anisal-Acetophenon stattgefunden; merkwürdig ist das beobachtete Auftreten von Benzoësäure als Nebenprodukt.

VI. Benzal-p-oxyacetophenon-Natrium und Natriummalonester.

$(C_6H_5CH=CH.CO.C_6H_4.OH.)$

Man erhält das Keton aus p-Oxyacetophenon und Benzaldehyd nach Kostanecki.[1]) Das dazu nötige p-Oxyacetophenon stellte ich aus Acetylchlorid und Phenol bei Gegenwart von sublimiertem Eisenchlorid dar.[2]) Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wird das Keton in gelben glänzenden Nadeln vom Smp. 172—173° erhalten.

Ich löste 2,47 g (2 Atome) Natrium in 40—45 g wasserfreien Äthylalkohols und fügte hierzu 9,4 g ($1^1/_{10}$ Molekül) Malonsäureäthylester und 12 g (1 Molekül) trocknes Keton. Schon in der Kälte trat fast vollständige, beim Erhitzen auf dem Wasserbade vollkommene Lösung ein. Aus dieser schieden sich nach kurzer Zeit Spuren eines flockigen Körpers ab, die sich während des siebenstündigen Erhitzens nicht vermehrten. Das Reaktionsgemisch blieb zur Verseifung mit überschüssiger Kalilauge bei Zimmertemperatur 13 Tage stehen. Nach dem darauf erfolgten Abdunstenlassen des Alkohols war der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar. Ich verdünnte mit Wasser, stumpfte die Alkalilauge zuerst mit Salzsäure, dann mit Essigsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion ab und fällte mit Kohlensäure eine braune Masse (= 1,5 g), deren alkoholische Lösung mit $FeCl_3$

[1]) Kostanecki und Tambor, Ber. 32, 1924.

[2]) Nencki und Stoeber, Ber. 30, 1769.

sich dunkelrot färbt. Die zur Reinigung in Kalilauge gelöste, mit Salzsäure ausgefällte und getrocknete Substanz fing bei 80° etwa an zu sintern und schmolz unter Erweichen von etwa 115° ab. Auch als ich zur weitern Reinigung in wäßrigem Alkohol löste und mit Tierkohle kochte, erhielt ich nur ein rötlich-gelbbraunes Produkt von unregelmäßigem Schmelzpunkt, das bei 125° begann Gas zu entwickeln und sich zu zersetzen. Jedenfalls hatte Kohlensäure kein unverändertes Keton (Smp. 172—173°) gefällt.

Eine Probe des schwach alkalischen Filtrates gab mit Essigsäure nur eine Trübung. Als ich nunmehr die Gesamtmenge mit Salzsäure tropäolinsauer machte, fiel ein braunes zähflüssiges nach mehrtägigem Stehen nicht erstarrendes Öl aus, dessen alkoholische Lösung Eisenchlorid braunrot färbte. Öl und Flüssigkeit wurden mit Äther geschüttelt; der ätherische Auszug wurde über entwässertem Glaubersalz getrocknet und abdestilliert. Das hinterbleibende dunkelbraune zähflüssige Öl hatte das Gewicht 15,8 g, aus der Lösung einer Probe desselben in Na_2CO_3 fielen mit Salzsäure sehr schmierige Flocken. Eine zur CO_2-Abspaltung erhitzte zweite Portion bildete einen festen Lack, aus dessen Lösung in Kalilauge oder Natriumkarbonat Salzsäure sehr schmierige Flocken abschied, die gegen 105° unter Zersetzung schmolzen.

Jetzt versuchte ich durch Umsetzen des Öls in alkoholischer Lösung mit überschüssigem salzsauerm Semicarbazid und der äquivalenten Menge Natriumacetat ein reines Produkt zu gewinnen. Als nach Abdunsten des Alkohols nichts ausgefallen war, schied ich durch Zusatz von viel Wasser eine braungelbe zähe Schmiere ab, die durch Abkühlen in einer Kältemischung zu einem vollkommen festen harten Klumpen erstarrte, aber beim Absaugen und Abpressen auf Ton wieder ganz verschmierte. (Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die während dieser Versuche herrschende Lufttemperatur — bis 30° Celsius — einen ungünstigen Einfluß ausgeübt hat und daß eine Wiederholung bei minder großer Hitze zu

besseren Resultaten führt.) Durch längeres Behandeln mit Benzol und Stehenlassen im Vacuum wurde das Produkt fest und hart, konnte jedoch nicht in reinen, analysenfähigen Zustand übergeführt werden. Es schmilzt unter Gasentwickelung nach vorherigem Sintern unscharf bei 120°. Der Stickstoffgehalt wurde gefunden zu 7,6 bezw. 7,4%, während sich für $C_{19}H_{19}N_3O_6$ 10,9% berechnen.

VII. Verhalten von Halogenwasserstoff gegen p- und o-Oxybenzalacetophenon und Benzal-p-oxyacetophenon.

Es schien von Interesse, das Verhalten der Oxyketone auch gegen Halogenwasserstoff zu prüfen. Vorländer[1]) hat den Nachweis geführt, daß Halogenwasserstoff ebenso wie Malonester gewöhnlich zuerst die Kohlenstoffdoppelbindung $\alpha\beta$ — ungesättigter Ketone angreift. Ferner hat er gezeigt, daß dabei verschiedene Arten von Additionsprodukten entstehen: Entweder ist die Säure locker an das Keton gebunden und durch Behandeln mit Wasser leicht davon zu trennen (A-Substanzen), oder die entstandenen Produkte sind relativ beständig (B-Substanzen).

Da es mir nur darum zu tun war, das Maximalaufnahmevermögen der Ketone für Halogenwasserstoff zu untersuchen, so leitete ich über die gepulverte Substanz im Rohr gasförmigen trocknen Halogenwasserstoff.[2]) Während des Überleitens wurde die Substanz wiederholt zerrieben. Die Analyse der Produkte führte ich nun in folgender Weise aus: Die Substanzen wurden aus dem zuvor schräg geneigten Überleitungsrohr möglichst schnell in ein mit mehreren ccm Wasser gewogenes, verschließbares Gläschen gefüllt, dessen Gewichtszunahme die an-

[1]) Vorländer, Ber. 36, 1470, 3529.

[2]) Behufs der Darstellung trocknen Halogenwasserstoffs verweise ich auf die Dissertation von A. Logothetis (Halle 1904, S. 11. Anm. 1).

gewandte Menge der Substanz ergab. Letztere wurde mittels eines rundgeschmolzenen Glasstabes unter Wasser zerpulvert und einen Tag lang in dem Wasser belassen, dann wurde abfiltriert, sorgfältig ausgewaschen (Prüfung mit $AgNO_3$) und zur Bestimmung der A-Säure nach Zusatz von Phenolphtalëin mit Barytlösung titriert. Zur Ermittelung der B-Säure wurde der auf dem Filter befindliche Rückstand in einen Kolben übergespritzt, der am Filter haftende Anteil in wenig heißem Alkohol gelöst und der Kolbeninhalt nach Zufügen von Wasser, Alkohol und Natriumhydroxyd (ex metallo) fast zur Trockene eingedampft. Dann wurde mit Wasser aufgenommen, filtriert und im Filtrat die B-Säure gewichtsanalytisch oder titrimetrisch bestimmt.

p-Oxybenzalacetophenon und Halogenwasserstoff.

1. Überleiten von Bromwasserstoff.

Bromwasserstoff färbt p-Oxybenzalacetophenon sofort hellrot bis zinnoberrot. Die zinnoberrote Farbe geht in braunrot, diese in schwärzlichbraun bis dunkelviolett über. An der Luft raucht das Produkt stark und wird schnell schmierig, bei erneutem Überleiten von HBr aber wieder hart und fest. Bei längerem Liegen an der Luft auf Ton entsteht ein orangefarbenes Pulver, das von 150—170° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmilzt. (Smp. des p-Oxybenzalacetophenons 182—183,5°.)

Analysen.

a) nach 2stündigem Überleiten:

0,4946 g Bromid : 18,0 ccm Barytwasser (f = 0,0923)
$C_{15}H_{12}O_2 . HBr$. Ber. HBr = 26,5
Gef. HBr = 27,2.

b) nach $4^1/_2$stündigem Überleiten und einmaligem Pulvern:

1,0068 g Bromid : 41,7 ccm derselben Barytlösung
Gef. HBr = 30,95.

c) nach 6stündigem Überleiten und dreimaligem Pulvern:

0,3042 g Bromid : 15,4 ccm derselben Barytlösung
Gef. HBr = 37,8.

d) nach 7—8 Stunden:

0,4408 g Bromid : 22,7 ccm desselben Barytwassers
Gef. HBr = 38,5.

e) nach 9 Stunden und Pulvern alle 2 Stunden:

0,2326 g Bromid : 12,4 ccm desselben Barytwassers
$C_{15}H_{12}O_2 . 2HBr$ Ber. 41,9
Gef. 39,84.

Das Keton hat also die Neigung, bei Zimmertemperatur 2 Moleküle HBr aufzunehmen. Interessant ist, daß der Methylester des p-Oxybenzalacetophenons, das Anisalacetophenon, nur 1 HBr addiert.[1])

Das mit Wasser zerlegte, rötlich gelbe Produkt schmilzt bei 178,5—181° zu einer dunkelroten Flüssigkeit, nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol zeigt die nunmehr gelbe Substanz den Schmelzpunkt 182,5°. Es wurde also p-Oxybenzalacetophenon wiedergewonnen. Bei der Titration mit Baryt erweist sich der Zusatz eines Indikators (Phenolphtalëin) als überflüssig. Der Umschlag ist farblos zu gelb; beim Stehen der Lösung an der Luft verschwindet die gelbe Farbe schnell. Das p-Oxybenzalacetophenon könnte demnach als Indikator angewandt werden.

Halogenwasserstoff B. ist nach der Analyse nur in geringem Grade vorhanden; nach der Spaltung mit Natronlauge wurden bei obigen Versuchen verbraucht
bei b) 0,7 ccm $^1/_{10}$ n. Silberlösung = 0,56% HBr_B
bei c) 0,4 ccm = 1,0% HBr_B.

2. Überleiten von Chlorwasserstoff.

Beim Überleiten des Chlorwasserstoffs färbt das Produkt sich nur rötlich-gelb. Diese Farbe bleibt bei c. siebenstündigem Überleiten und mehrfachem Pulvern bestehen, geht aber sofort in dunkelrot über, wenn man das Rohr in eine Kältemischung eintaucht; beim Erwärmen auf Zimmertemperatur verschwindet diese Farbe wieder trotz fortgesetzten Überleitens von Chlorwasserstoff.

[1]) Vorländer und Tubandt Ber. 37, 1653.

Die Analyse ergibt, daß Chlorwasserstoff das Keton bei Zimmertemperatur nicht verändert. Derselbe Unterschied in dem Verhalten von Chlor- und Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur wurde auch bei Cinnamylidenacetophenon und Dibenzalcyclopentanon beobachtet. Bromwasserstoff greift die Ketone an, Chlorwasserstoff nicht: Die Wertigkeit gegen HBr ist bei gleicher Temperatur größer als gegen HCl.[1])

Salicylalacetophenon und Halogenwasserstoff.

1. Überleiten von Chlorwasserstoff.

Das beim Beginn des Überleitens ungefähr eine halbe Stunde in einer Kältemischung abgekühlte, dann der Zimmertemperatur ausgesetzte Keton färbt sich sofort feuerrot, wird nach kurzem schmierig und bäckt zusammen zu einer schmutzig-braunroten Masse, teilweise umgeben von langen weißen Nadeln, die sich bei längerem Überleiten vermehren. Sobald man diesen Klumpen, von dem die Kristalle kaum zu trennen sind, an die Luft bringt, wird er schwarz und verschmiert zu einer pechartigen, bei erneutem Überleiten von Salzsäuregas nicht mehr fest werdenden Masse. Beim Verreiben und Stehenlassen desselben mit Wasser entsteht ein dunkelgrünes Pulver, das sich bei der Bestimmung des Schmelzpunktes von c. 120° ab zersetzt. In Natronlauge ist es in der Kälte nicht löslich, beim Erwärmen bildet sich eine gelbrote Flüssigkeit, indem sich jedoch gleichzeitig Harz abscheidet und Acetophenongeruch auftritt.

Die blauviolette alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt; Zusatz von KOH verursacht einen Farbenumschlag zu orange, ohne die entstandene Suspension verschwinden zu lassen; Na_2CO_3, einer andern gleichen Ausfällung zugesetzt, läßt ebenfalls Flocken ungelöst; Salzsäure löst diese nicht auf, sondern läßt die gelbe Färbung der Flüssigkeit zu hellgrün umschlagen. Das Produkt löst sich in Weingeist zum größten Teil

[1]) Vorländer und Tubandt, Ber. 37, 1649.

schon in der Kälte mit der intensiv blau-violetten Farbe der Indigosulfosäuren, in Benzol mit grüner Farbe. Beide Lösungen hinterlassen beim Abdunsten grüne Schmieren. Die alkoholische Lösung gibt mit $FeCl_3$ keine wesentliche Farbenänderung, mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Substanz Rotfärbung. Der Halogengehalt (nach dem Zerlegen mit Wasser) wurde sowohl mittels der Beilsteinschen Flammenreaktion, wie auch durch den nicht unwesentlichen Niederschlag nachgewiesen, den nach Kochen mit reinem NaOH und Ansäuern mit HNO_3 Silbernitratlösung lieferte.

Ähnliche Erscheinungen treten mit HBr auf.

2. Überleiten von Bromwasserstoff.

Bromwasserstoff färbt das Keton zinnoberrot, rotorange und dann braunrot. An den Wänden des Rohres wurden zahlreiche strahlenförmig angeordnete, weiße Kristallnadeln beobachtet. Das entstandene Produkt läßt sich gut pulvern, ohne sofort zu verschmieren, sintert bei etwa 75°, schmilzt gegen 85—100° und beginnt bei 120° sich vollständig zu zersetzen.

Die in Alkohol gelöste Substanz wurde mit Wasser ausgespritzt: KOH rief einen Farbenumschlag von blau zu orange hervor, ohne die Suspension zu lösen.

Beim Eintragen des Produktes in Wasser scheidet sich ein braunes Öl ab, das bei längerer Berührung mit Wasser besonders beim Schütteln und Umrühren mit einem Glasstab zu schmutzig grünen Flocken erstarrt, während die überstehende Lösung sich grün färbt. Beim Titrieren mit Baryt wird sie gegen Ende der Titration heller, schließlich farblos, dann gelb (Umschlag). Das Keton haftet zum kleinen Teil fest am Boden des Wägegläschens als ein schmutziges Pulver und wurde zur Brombestimmung mit heißem Alkohol herausgelöst.

0,2879 g Bromid: 15,9 ccm Barytlösung (f = 0,0923)
$C_{15}H_{12}O_2 . 2HBr.$ Ber. 41,9
Gef. 41,3 HBr_A
0,6674 g Bromid: 36,4 ccm derselben Lösung
Gef. 40,76% HBr_A.

Mit NaOH zerlegt:

0,6674 g Bromid ergaben 0,0589 g AgBr = 3,8 % HBr_B.

Der grüne Rückstand nach der Zerlegung mit Wasser bäckt bei der Bestimmung des Schmelzpunktes gegen 70° zusammen; ein deutlicher Schmelzpunkt ist nicht zu erreichen. Salicylalacetophenon scheint durch Halogenwasserstoff, besonders durch HCl, tiefergehende Veränderungen (Kondensationen) zu erleiden.

Benzaloxyacetophenon und Halogenwasserstoff.

1. Überleiten von HCl.

In einer Kältemischung abgekühlt färbt das Keton sich rotbraun. Bei Zimmertemperatur hält sich diese Färbung während des Überleitens, doch bleibt die Substanz ein feines Pulver. Dementsprechend ergibt die Analyse keine Aufnahme von HCl.

0,6277 g Substanz: 1,0 ccm Barytlösung (f = 0,0923).

Der mit Wasser ausgewaschene Rückstand auf dem Filter erweist sich nach der Beilsteinschen Probe als völlig halogenfrei und hat nach dem Abpressen auf Ton Farbe und Schmelzpunkt 170—171° des Ausgangsproduktes.

2. Überleiten von HBr.

Das Keton färbt sich orange, dann zinnoberrot, schließlich war die Färbung nach dreistündigem Überleiten rotviolett, die Substanz jedoch am Rohr so festgebacken, daß sie nicht herausgebracht werden konnte. Ein Versuch, bei dem während der ganzen Dauer des Überleitens abgekühlt war, hatte dasselbe Ergebnis. Ich zerlegte das Produkt im Rohr mit Wasser, trocknete auf Ton und bestimmte den Bromwasserstoff (B.),

0,6387 g Bromid: 20 ccm $^1/_{10}$ n Silberlösung
19,04 ccm Rhodan (f = 0,09595) = 2,2 % HBr_B.

VIII. Natrium-p-Oxyzimtsäuremethylester und Natriummalonsäurediäthylester.

$$ONa.C_6H_4CH=CH-CO.OCH_3.$$

Nachdem die Versuche mit den Oxybenzalacetophenonen zu keinem Ergebnisse geführt hatten, wandte ich als Ersatz dafür den p-Oxyzimtester an und stellte fest, daß hier infolge des Einflusses des Hydroxyls die Doppelbindung keine oder nur geringe Additionsfähigkeit mehr besitzt.

1. Darstellung der p-Oxyzimtsäure.

Die p-Cumarsäure entsteht am besten nach dem von Zincke[1]) angegebenen Verfahren aus p-Oxybenzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Da man hierbei zunächst zur Acetyl-p-Cumarsäure gelangt, so versuchte ich die Darstellung der Säure aus p-Oxybenzaldehyd, Malonsäure und Pyridin in der Erwartung, daß die Reaktion nach der Gleichung vor sich gehe:

$$OH.C_6H_4CHO + CH_2(COOH)_2 = OH.C_6H_4CH = CH.COOH + CO_2 + H_2O.$$

Diese Methode erwies sich jedoch als weniger geeignet.

p-Oxybenzaldehyd + Malonsäure + Pyridin.

10 g p-Oxybenzaldehyd, 5 g Malonsäure und 5 g Pyridin wurden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit trat Lösung ein unter lebhafter Kohlensäureentwickelung. Nach c. 5 Stunden erhitzte ich noch $^1/_4$ Stunde über freier Flamme und goß dann die heiße Flüssigkeit unter Eiskühlung in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure. Es fiel eine gelbrote, schmierige Masse aus, die nach längerem Stehen abgesaugt und durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure vollkommen in den festen Zustand übergeführt wurde. Ich erhielt so 7,9 g eines schwach rot gefärbten, ganz wenig nach

[1]) Zincke, Liebigs Annalen 322, 224.

Pyridin riechenden Produktes, dem sich jedoch durch heißes Wasser nur wenig Cumarsäure entziehen läßt. Der bei weitem überwiegende Teil schmilzt zu einem roten in Wasser unlöslichen Öl, das beim Erkalten zu einer harten, rotbraunen, nicht näher untersuchten Kruste erstarrt. Die aus der wäßrigen Lösung auskristallisierende Cumarsäure hat den Schmelzpunkt 200 — 201°, nach dem Lösen in Soda, Wiederausfällen mit Salzsäure und mehrmaligem Umkristallisieren den Smp. 206°, liefert in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid braunrote Färbung und wurde weiterhin identifiziert durch Darstellung des Methylesters, der auf die bekannte Weise durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung in glänzenden farblosen Nadeln (Smp. 137° nach Umkristallisieren aus Wasser) erhalten wurde. Die Zinckeschen Angaben über den Methylester der p-Cumarsäure finden hiermit ihre Bestätigung.[1])

2. Natriummalonester und Natrium-p-Cumarester.

Durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der p-Cumarsäure, mehrstündiges Kochen am Rückflußkühler, Abdunsten des Alkohols und Neutralisieren mit Soda entsteht der Methylester, der aus Wasser in weißen Nadeln vom Smp. 137° kristallisiert.

Ich löste 1,29 g (2 Atome) Natrium in der zwanzigfachen Menge wasserfreien Äthylalkohols und gab hierzu 5 g ($1^1/_{10}$ Molekül) Malonester und 5 g (1 Molekül) trocknen p-Cumarester (= 4,6 g Säure), der in der Kälte mit braunroter Farbe in Lösung ging. Während des fünfstündigen Erhitzens auf dem Wasserbad am Rückflußkühler schied sich wenig einer gelben feinflockigen Substanz ab. Das Produkt wurde heiß mit Kalilauge verseift, nach dem Abdunsten des Alkohols fällte verdünnte Salzsäure 3,0 g

[1]) H. Meyer gibt als Schmelzpunkt des Esters („weiche, schwach gelb gefärbte Nädelchen", „in Wasser nicht löslich") 126° an. (Monatshefte für Chemie (1901) 22, S. 433.)

(im Vacuum getrocknet) unveränderter p-Cumarsäure. Schmutzig weiß mit einem Stich ins Rötliche hatte sie nach einmaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser den Smp. 204°; der Methylester schmolz bei 137°. Durch Schütteln der salzsauren Flüssigkeit mit Äther und schließlich mit Essigäther erhielt ich 1,6 g eines mit Öl durchtränkten zum Teil in Prismen kristallisierten Körpers. Von kaltem Äther ungelöst blieben 0,25 g durch Schmelzpunkt, Methylester und $FeCl_3$ Färbung charakterisierte Cumarsäure. Das in Lösung gegangene, nach Abdunsten des Äthers zurückgebliebene ölige Produkt wurde erhitzt; es entwichen saure Dämpfe und erst gegen 205° — Schmelzpunkt der p-Cumarsäure — begann eine Gasentwickelung nebst Zersetzung. Ein Reaktionsprodukt war nicht nachzuweisen.

Ich wiederholte den Versuch mit verschiedenen Abänderungen. Während ich vorher die Verseifung in der Hitze ausführte, ließ ich sie diesmal durch vierzehntägiges Stehen mit überschüssiger Kalilauge bei Zimmertemperatur verlaufen. Von 4,4 g Ester = 4,05 g Säure gewann ich durch Ausfällen mit Salzsäure 2,96 g fast reine, durch Ausäthern 0,6 g etwas ölige, unreine p-Cumarsäure unverändert wieder. Essigester entzog der Lösung noch 0,65 g eines mit wenigen Nadeln durchsetzten Öls, das beim Erhitzen von c. 150° ab saure Dämpfe entweichen ließ. Aus der Lösung des Rückstandes in Soda fiel mit Salzsäure ein wenig Harz.

Ein anderes Mal ließ ich die Reaktion in Benzollösung in der mehrfach beschriebenen Weise vor sich gehen, wobei das orange Natriumsalz bei mehrstündigem Erhitzen größtenteils ungelöst blieb. Nach Abdestillieren des Benzols und Verseifen mit kalter, wäßrig-alkoholischer Kalilauge fällte verdünnte Salzsäure 5,2 g Cumarsäure (angewandt 8 g Ester = 7,37 g Säure), die Ausätherung der salzsauren Lösung ergab 1,30 g einer braunen, etwas schmierigen, teilweise in Nadeln kristallisierten Substanz, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus heißem Wasser den Smp. der p-Cumarsäure 206° zeigte.

IX. Anlagerung von Natriummalonester an 2,6-Dimethylpyron.

Bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Dimethylpyron entsteht ein Additionsprodukt, dessen Eigenschaften von denen aller anderen Malonester-Verbindungen abweichen. Am meisten Ähnlichkeit hat das Produkt mit den Verbindungen aus Dimethylpyron und Natriumalkoholat, welche Collie und Steele[1]) dargestellt haben.

Eine Aufspaltung des Ringes ließ sich durch Natriummalonester nicht erzielen. Das carbonylfreie, sonst dem Dimethylpyron ähnliche Cineol reagiert nicht in derselben Weise mit Natriummalonester wie Dimethylpyron[2]), doch wäre es verkehrt, daraus den Schluß zu ziehen, daß der Natriummalonester am Carbonyl haftet.

Versuche in Benzollösung.

Zu etwas mehr als der berechneten Menge Malonsäurediäthylester (17 g statt 16) in trocknem Benzol (c. 80 ccm) gibt man 2,3 g (1 Atom) Natriumdraht und läßt das langsam Wasserstoff entwickelnde Gemisch über Nacht stehen, indem man den Kolben durch ein Natronkalkröhrchen zur Abhaltung von Feuchtigkeit verschließt. Am andern Morgen fügt man zu der Suspension von Natriummalonester 12,4 g (1 Molekül) gepulvertes und im Vacuum getrocknetes Dimethylpyron in fester Form. (Hierbei kommt es leicht vor, daß, wenn man bei der Bildung des Natriummalonesters nicht häufig umschüttelt, von den entstandenen nadelförmigen, weißen Natriummalonestergebilden noch kleinste Teilchen Natriumdrahtes eingeschlossen sind, welche an den Berührungsstellen des Pyrons scharlachrote, beim Umschütteln unter Umständen sich über das ganze Gemisch verbreitende Färbungen hervorrufen.) Das Dimethylpyron verbindet sich in der Kälte beim Umschütteln allmählich mit dem Natriummalonester zu einem festen Produkt, das beim Erhitzen in Lösung geht. Erhitzt man auf siedendem Wasserbade,

[1]) Collie und Steele, J. Chem. Soc. London 77. S. 970 (1900).

[2]) Nach Versuchen von E. Strunck.

so entsteht eine braune Lösung, und auch das daraus gewonnene Reaktionsprodukt ist schwach bräunlich gefärbt und schwer zu reinigen. Beim Erwärmen auf 50—60° und bei fleißigem Umschütteln löst sich dagegen das Produkt mit hellbrauner Farbe in Benzol auf.[1])

Die benzolische Lösung erwärmt man noch einige Zeit, filtriert sie durch ein trocknes Filter in eine Kristallisationsschale und läßt im Exsiccator erkalten. Hierbei kristallisiert das Additionsprodukt in schönen, langen oder auch in haarfilzähnlichen Nadeln aus, die zu einer gelatinösen, schwammigen Masse vereinigt sind. Diese wird auf eine kleine Porzellannutsche möglichst schnell abgesaugt — das Filter hat man vorher mit Wasser, absolutem Alkohol und Äther in geeigneter Weise vorbereitet — und, wie ich erst bei den analogen Versuchen mit Methylmalonsäurediäthylester und Malonsäuredimethylester fand, am besten durch sorgfältiges Waschen mit trocknem über Natriumdraht gekochtem Äther von Benzol befreit. Zwar erhält man auch ohne Auswaschen mit Äther einen rein weißen Körper, aber durch Stehenlassen desselben in dem mit Chlorcalcium, Natronkalk, Wachs und Paraffin beschickten Exsiccator scheint man das anhaftende Benzol aus dem Grunde nicht entfernen zu können, weil sich das Additionsprodukt anscheinend im Vacuum schnell zersetzt. So war es z. B. unmöglich, eine Probe zur Gewichtskonstanz zu bringen, die Substanz nahm fortwährend an Gewicht ab. Auch die ersten Analysen führten zu Resultaten, die eine Abnahme des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes, dagegen eine Zunahme des Natriumgehaltes erkennen ließen.

Gefunden:	I	II	
% C	52,26	50,45	50,07
„ H	5,88	5,61	5,59
„ Na	8,86 8,79	10,06	

[1]) Daß Natriummalonester allein sich nur wenig in siedendem Benzol löst, habe ich durch Versuche ermittelt, die weiter unten beschrieben werden; dagegen löst sich Natriummalonester leicht in heißem Benzol auf bei Gegenwart von überschüssigem Malonester (1/2 Mol.).

Jedenfalls muß, da das Produkt gegen Spuren von Feuchtigkeit äußerst empfindlich ist, beim Evacuieren des Exsiccators sowie beim Öffnen des Hahns stets ein mit Chlorcalcium und Natronkalk gefülltes Rohr vorgelegt werden.

Versuche in ätherischer Lösung führten zu einem Produkte, das ich nach nicht zu langem Stehen im Exsiccator mit besserem Erfolge analysieren konnte.

Versuche in ätherischer Lösung.

Man bringt in einen trocknen kleinen Kolben 80—100 ccm trocknen Äther, 2,3 g (1 At.) trocknen Natriumdraht und 17 g (ber. 16) Malonsäurediäthylester, befestigt den Kolben an einem mit Natronkalkrohr versehenen Rückflußkühler und läßt das Gemisch unter häufigem Umschütteln einen Tag stehen. Nachdem man 12,4 g (1 Molekül) Dimethylpyron zugefügt hat, bemerkt man an den Berührungsstellen die Bildung einer kompakten, gelatinösen Masse. Darauf erhitzt man ca. 4—5 Stunden auf dem Wasserbade, indem man mit einem passend gebogenen Glasstabe das feste Produkt, das sich an den Wandungen teilweise angesetzt hat, von Zeit zu Zeit durchrührt. Nunmehr bringt man es auf eine kleine Porzellannutsche, saugt den Äther ab, wäscht etwas mit wasserfreiem Äther nach, preßt den weißen Körper möglichst schnell auf porösem Ton ab und trocknet zur Analyse nicht zu lange im Vacuum.

Aus dem hellgelb gefärbten Äther kristallisiert eine weiße, flockige Masse, die unter dem Mikroskop betrachtet aus feinen, haarähnlichen Nadeln besteht. Die Analyse der schnell abgesaugten, abgepreßten und getrockneten Substanz ergibt, daß auch sie aus dem Additionsprodukt besteht.

I. Aus Äther kristallisiertes Produkt:[1])

0,1990 g gaben 0,3954 g CO_2 und 0,1134 g H_2O.

[1]) Verbrennungen mit Bleichromat.

II. In Ätherlösung dargestelltes Produkt:

0,2160 g gaben 0,4275 g CO_2 [und 0,1053 g H_2O]
0,5303 g gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure
0,1270 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{14}H_{19}O_6Na$

(Dimethylpyron + 1 Natriummalonester)	Gefunden	
	I	II
%C = 54,87	54,19	53,98
„ H = 6,25	6,37	—
„ Na = 7,53		7,77

Daß eine Verbindung von 1 Molekül Dimethylpyron mit 1 Molekül und nicht mit 2 Molekülen Natriummalonester vorliegt, ergibt sich sowohl aus der prozentischen Zusammensetzung und dem unten beschriebenen Verhalten, wie auch aus dem Umstande, daß bei dem Erhitzen von 2 Molekülen Natriummalonester mit 1 Molekül Dimethylpyron ein Teil der Natriummalonesternadeln vom Benzol ungelöst bleibt, dagegen nach Zusatz von einem zweiten Molekül Dimethylpyron vollständige Lösung eintritt.

Die Verbindung des Dimethylpyrons mit Natriummalonester bildet, aus Benzol umkristallisiert, meistens schöne lange Nadeln, aus absolutem Äther weiche, weiße Nädelchen. An der Luft wird das Produkt in kurzer Zeit durch Aufnahme von Kohlensäure und Wasser schmierig. In absolutem Alkohol löst es sich in der Kälte, ziemlich schwer in absolutem Äther, wobei der Äther Gelbfärbung annimmt. Mit Wasser entsteht eine stark alkalische Lösung unter anfänglicher Abscheidung von Öltropfen, die allmählich verschwinden. Eine Probe des in Wasser gelösten Körpers zeigte schon nach $^3/_4$ Stunden vollkommen neutrale Reaktion, das vorhandene Alkali wirkt also verseifend ein. Löst man das Produkt in eiskaltem Wasser und macht die Lösung mit ganz verdünnter Salzsäure neutral auf Lackmus, so erhält man durch mehrfaches Ausäthern ein Öl nebst Kristallnadeln. Das Öl kennzeichnet sich durch Siedepunkt und andere Eigenschaften als Malonester, die

Nadeln als Dimethylpyron; Smp. 132°. Wird die ausgeätherte neutrale Lösung mit festem KOH stark übersättigt, so gewinnt man durch Ausäthern noch weiteres Dimethylpyron, das hier wie auch in allen andern Fällen außer durch seinen Schmelzpunkt durch seine sonstigen charakteristischen Eigenschaften identifiziert wurde: Außerordentliche Leichtlöslichkeit in Wasser, neutrale Reaktion, Bildung einer gelben in Wasser schwer löslichen Baryumverbindung beim Erwärmen mit Barytlösung, Nichtauftreten einer Eisenchlorid-Reaktion, Kristallisation aus Äther in langen weißen, harten Nadeln, Siedepunkt bei 249°, Sublimation gegen 80°.

1) Als ich das aus 9,6 g Dimethylpyron, 13,3 g Malonester und 1,76 g Natrium in ätherischer Lösung dargestellte Produkt in der oben beschriebenen Weise mit Wasser zerlegte, gewann ich durch Ausäthern der mit verdünnter Salzsäure neutralisierten Lösung neben Malonester 2,7 g Dimethylpyron, aus der stark alkalisch gemachten Flüssigkeit noch 4,9 g, also im ganzen 7,6 g, wobei zu berücksichtigen ist, daß nach den Angaben von Feist[1]) Dimethylpyron sich schwer vollständig ausäthern läßt.

2) 16,7 g des Salzes wurden nach mehrtägigem Stehen im Vacuum in verdünnte, eisgekühlte Salzsäure eingetragen, die mit Äther überschichtet war. Hierbei scheiden sich zuerst schwere, große Öltropfen ab, die allmählich kleiner werden bis zum gänzlichen Verschwinden. Durch sechsmaliges Schütteln der Flüssigkeit mit Äther und Abdunsten desselben gewann ich 7,4 g einer Flüssigkeit (gewichtskonstant im Vacuum). Diese zeigte bei der Destillation den Siedepunkt des Malonesters (192—197°) und erst gegen Ende ging eine kleine Menge Dimethylpyron von 230° ab über, in der Vorlage zu gelblichen Nadeln erstarrend. Im gegebenen Fall enthält die Verbindung von Dimethylpyron mit 1 Molekül Natriummalonester theoretisch 8,7 g, die mit 2 Molekülen Natriummalonester 10,95 g Malonester.

[1]) Feist, Liebigs Annalen 257, 273.

3) Das Additionsprodukt verhält sich wie Natriummalonester allein. In benzolischer Lösung lagert es Mesityloxyd an; das entstandene Produkt liefert nach Verseifen und Kohlensäureabspaltung Dimethylhydroresorcin vom Smp. 148°.[1])

Natriummalonester liefert in alkoholischer Lösung mit Jod Äthantetracarbonester.[2]) Das in ätherischer Lösung aus 9,6 g Dimethylpyron, 13,3 g Malonester und 1,76 g Natrium dargestellte, mit gebogenem Glasstab mehrfach durchrührte Produkt, von dem der gelbgefärbte Äther abgegossen wurde, schüttelte ich in demselben kleinen Kolben in der Kälte mit absolutem wasserfreiem Alkohol, wobei nach längerem Umschütteln vollständige Lösung mit grünlich-gelber Farbe eintrat. Dazu ließ ich die berechnete Menge Jod, in absolutem Äther gelöst, zufließen und verfuhr im übrigen nach den Angaben in der Literatur. So erhielt ich 10,2 g gelbgefärbten Äthantetracarbonester (= 11,7 g Natriummalonester), nach Umkristallisieren aus Äther glänzende weiße Nadeln vom Smp. 75°. Die angewandte Menge Natrium (1,76 g) entspricht 13,9 g Natriummalonester. (Die 7,6 g Dimethylpyron, die bei dem obigen mit gleichen Mengenverhältnissen angestellten Versuche zur Wägung gebracht wurden, entsprechen 11,3 g Natriummalonester, wenn man auf 1 Molekül Dimethylpyron 1 Molekül Natriummalonester annimmt.)

Wichtig ist das Verhalten des Produktes gegen Eisenchlorid. Während das durch Öffnung des Pyron-Ringes entstehende Diacetylaceton beim Eintragen in mit Wasser verdünnte Eisenchloridlösung diese tief dunkelrot färbt, ruft der natriummalonesterhaltige Körper bei dem gleichen Verfahren nur eine — durch seinen Alkaligehalt bedingte — hellbraune Fällung von Ferrihydroxyd hervor. Trägt man das Natriumsalz in verdünnte Salzsäure ein, so befindet sich im ätherischen Auszug der sauern Flüssigkeit kein mit Eisenchlorid reagierender

[1]) Vorländer, Liebigs Annalen 294, 314.
[2]) Bischof und Rach, Ber. 17, 2781.

Körper. Es dürfte hierdurch der Beweis erbracht sein, daß Natriummalonester sich an das Dimethylpyron anlagert, ohne eine Aufspaltung des Pyron-Ringes zu veranlassen.

Der Alkaligehalt des Körpers läßt sich durch Eintragen desselben in Salzsäure und Zurücktitrieren mit Baryt nicht ermitteln. Zur Aufklärung stellte ich folgende Versuche an:

0,2158 g Malonester wurden in 60 ccm eisgekühlte Salzsäure (f = 0,0502) = 3,01 ccm N-L eingetragen. Beim Zurücktitrieren mit Barytlösung (f = 0,08155) waren erforderlich 36,9 ccm (3,01 ccm N-L).

Der Malonester übt demnach bei der Titration keinen Einfluß aus.

0,1884 g Dimethylpyron wurden gelöst in 60 ccm HCl (f = 0,0505) (= 3,03 ccm N-L). Gebraucht wurden 30,2 ccm Baryt (f = 0,1010) (= 3,05 ccm N-L).

Da demnach die Salzsäure ebensowenig auf Dimethylpyron wie auf Malonester einwirkt, so kann ich vorläufig keine Erklärung für diese Erscheinung — die auch bei den andern Additionsprodukten beobachtet wurde — geben.

Der Versuch, die Verseifungszahl des Additionsproduktes in der gewöhnlichen Weise mit Barytwasser zu bestimmen, erwies sich als unausführbar. Da, wie oben erwähnt, bereits das vorhandene Alkali in wäßriger Lösung verseifend auf den Ester einwirkt, so wurden genau abgewogene Proben des Produktes in $^1/_{20}$ n. Salzsäure eingetragen und bekannte Mengen überschüssiger Barytlauge zugefügt. Nach zwei- bis siebentägigem Stehen bei Zimmertemperatur unter Ausschluß von Kohlensäure wurde mit Salzsäure zurücktitriert. Mehrfach erneute Einwirkung von Barytlauge und Rücktitration zeigte jedoch stets wieder einen Verbrauch von Barytwasser, der durch die Verseifung des Malonesters kaum verursacht sein konnte. Aufklären konnte ich dieses Verhalten durch die Feststellung, daß Dimethylpyron von ganz verdünnter Barytlösung bei Zimmertemperatur aufgespalten wird; eine Bestimmung der Verseifungs-

zahl des Natriumsalzes auf die beschriebene Weise ist mithin nicht möglich. 0,2462 g Dimethylpyron wurden versetzt mit 50 ccm Barytlösung (f = 0,1010). Es zeigte sich eine schwache Trübung von Baryumcarbonat. Nach Stehen über Nacht unter Ausschluß von Kohlensäure war die Lösung hellgelb[1]) gefärbt. Verbraucht wurden 83,0 ccm Salzsäure (f = 0,0505), also waren 0,86 ccm $^1/_1$ Normal-Barytlösung durch das Dimethylpyron angegriffen.

Einwirkung von Barytlösung auf Dimethylpyron bei Zimmertemperatur.

In Wasser gelöstes Dimethylpyron wurde mit der Barytlösung des Reagensgestells versetzt und blieb im verschlossenen Reagierrohr über Nacht stehen. Am andern Morgen war die Lösung gelb gefärbt; an den Wandungen des Rohres hatte sich ein gelber Niederschlag abgesetzt, der beim Ausgießen der Lösung fest haftete. Der Körper, das von Feist beschriebene in der Hitze erhaltene Baryumsalz, wurde in Salzsäure gelöst. Durch Ausäthern erhielt ich Diacetylaceton: Tafeln vom Smp. 49°, deren alkoholische Lösung Eisenchlorid dunkelviolett färbte.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Dimethylpyron in absolut alkoholischer Lösung.

Die Einwirkung von Natriumäthylat auf Dimethylpyron untersuchte ich zunächst nur in der Absicht, um zu sehen, ob auch hierbei eine Gelbfärbung der Lösung aufträte. Nach Stehen über Nacht unter Feuchtigkeitsausschluß war eine Färbung nicht bemerkbar, jedoch hatte eine Ausscheidung von weißen, asbestähnlichen Blättchen stattgefunden, die sich bei längerem Stehen vermehrten. Wie aus den Untersuchungen von Collie und Steele[2]) hervorgeht, besteht der Körper aus einem Additionsprodukt von Dimethylpyron und Natriumäthylat. Ich saugte da-

[1]) Eine mit verdünnter Natronlauge versetzte Lösung von Dimethylpyron in Wasser zeigte schon nach anderthalb- bis zweistündigem Stehen eine allmählich intensiver werdende Gelbfärbung.

[2]) Collie und Steele, J. Chem. Soc. London 77, S. 961—971 (1900).

von ab — wobei der absolute Alkohol natürlich Wasser anziehen mußte — und beobachtete, daß in der Lösung, die sich jetzt langsam färbte, von neuem eine Abscheidung erfolgte. Nach einem Tage trennte ich die Kristallisation — lange, fadenähnliche Nadeln — von der Lösung und erhitzte diese auf dem Wasserbade. Beim beginnenden Erwärmen trübte sie sich stark, nahm eine schmutzig-grüne Farbe an und ließ rein weiße, zum Teil büschelförmig vereinte Nadeln fallen, bis nach kurzer Zeit der ganze Kolben angefüllt und die Masse schwer beweglich war. Ich erhitzte bis zum beginnenden Sieden des Alkohols, ließ erkalten, saugte ab, wusch mit absolutem Äther und trocknete im Exsiccator.

I. 0,2082 g Substanz gaben 0,3072 g CO_2 und 0,0970 g H_2O.
0,5375 g gaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0,3660 g Na_2SO_4.
II. 0,2357 g Substanz gaben 0,3518 g CO_2 und 0,0996 g H_2O.
0,4784 g gaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0,3264 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_7H_{10}O_4Na_2$	Gefunden	
	I	II
% C = 41,14	40,24	40,71
„ H = 4,93	5,2	4,73
„ Na = 22,57	22,08	22,12.

Man könnte annehmen, daß das Dinatriumderivat des Diacetylacetons vorliegt, das von Collie aus Diacetylaceton mit überschüssigem Natriumäthylat dargestellt wurde und auch aus Dimethylpyron mit Natriumäthylat entsteht, wenn der Alkohol nicht ganz trocken ist. Auffallend ist jedoch, daß das Dinatriumsalz weiß, das Baryumsalz aber gelb gefärbt erscheint, was mit der Annahme nicht übereinstimmt. Das Natriumsalz gibt beim Eintragen in mit Wasser verdünnte Eisenchloridlösung eine blutrote Färbung. Durch Ausäthern seiner salzsauern Lösung erhält man Diacetylaceton vom Smp. 48—49°.

Das Filtrat vom ausgeschiedenen Körper wurde noch dreimal erhitzt und jedesmal von neuen Kristallisationen abgesaugt. Die alkoholische Lösung hatte schließlich

eine dunkelbraune Farbe angenommen; auch waren die zuletzt erhaltenen Produkte nicht mehr rein weiß, sondern gelbbraun.

Das Diacetylaceton bildet wahrscheinlich verschiedene Salze, weiße und gelbe, oder es existiert selbst in verschiedenen Modifikationen.

X. Addition von Natriummethylmalonsäurediäthylester an Dimethylpyron.

Zu 1 g (1 Atom) Natriumdraht in c. 50 ccm trocknem Benzol fügte ich 9 g (ber. 7,6) methylmalonsaures Äthyl und ließ die Mischung unter Ausschluß von Feuchtigkeit über Nacht stehen. Am andern Morgen hatte sich außer den charakteristischen nudelförmigen Gebilden eine Gallerte abgesetzt — durch die Reaktionswärme gelöster und beim Erkalten ausgeschiedener Natriummethylmalonsäureester —, die beim Erwärmen mit gelber Farbe in Lösung ging. Bei längerem Erwärmen lösten sich auch die Nudeln größtenteils (Gegensatz zu Natriummalonsäurediäthylester, s. u.). Beim Erkalten erschien eine gallertartige, aus feinen Haaren bestehende Masse. Hierzu gab ich 6 g Dimethylpyron (1 Molekül = 5,4 g) und erwärmte unter Rückfluß auf dem Wasserbade, wobei sich eine vollkommene und zwar dunkelbraune Lösung bildete, die ich nach kurzer Zeit in eine Schale abfiltrierte. Im Exsiccator schied sich eine schwammige braune Masse aus, die aus anscheinend sechsseitigen schmalen Blättchen oder Stäbchen bestand. Ich saugte ab und wusch tüchtig mit wasserfreiem Äther, wobei sich zwar ein erheblicher Teil löste, aber der zurückbleibende rein weiß gewonnen wurde. Ich trocknete im nicht evakuierten Exsiccator über reiner Schwefelsäure.

0,2346 g gaben 0,4789 g CO_2 und 0,1449 g H_2O.

0,5233 g gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1158 g Na_2SO_4

Berechnet für $C_{13}H_{21}O_6Na$	Gefunden
% C = 56,21	55,67
„ H = 6,61	6,91
„ Na = 7,19	7,18

Die Substanz wurde im Exsiccator gelb und hatte Malonestergeruch. Aus der wäßrigen Lösung (anfängliche Öltropfenabscheidung) gewinnt man nach Zusatz von KOH durch Ausäthern Dimethylpyron (Smp. 132°, gelbes Baryumsalz beim Erhitzen mit Barytwasser, leichte Löslichkeit in Wasser mit neutraler Reaktion u. s. w.). In verdünnte Eisenchloridlösung eingetragen verursacht der Körper keine nennenswerte Färbung.

Der Natriumgehalt läßt sich auch hier nicht durch Titration ermitteln:

0,6138 g in 80 ccm Salzsäure (f = 0,0505)
Verbraucht 28,4 ccm Barytlösung (f = 0,1074).

Berechnet	Gefunden
% Na = 7,2	3,7 (also die Hälfte des vorhandenen Na).

XI. Addition von Natriummalonsäuredimethylester an Dimethylpyron.

Die Bildung des Natriummalonsäuredimethylesters findet nach Zugabe des Esters zu dem in Benzol bez. Äther suspendierten Natriumdraht wesentlich lebhafter statt als beim Äthylester; die Wärmeentwicklung ist bei dem Methylester recht beträchtlich.

Nach Zugabe des gepulverten Pyrons zu der Suspension in Benzol erstarrt das vorher leicht bewegliche Reaktionsgemisch nach einigem Umschütteln zu einer weißen Masse, die sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad erst nach längerer Zeit bis auf einen gelatinösen Rückstand unter Dunkelbraunfärbung auflöst und beim Erkalten in rosettenförmig angeordneten Nadeln auskristallisiert. Beim Erwärmen geht die Masse wiederum

bis auf einen Rückstand in Lösung; diese wurde in eine Schale abfiltriert, das in schönen Nadeln auskristallisierte Produkt mit trocknem Äther gewaschen und nach anderthalbtägigem Stehen im Exsiccator analysiert.

Da ich zu lange bis zur stattfindenden Lösung erhitzen mußte, so war das Produkt auch nach dem Waschen hellbräunlich gefärbt; in Wasser löste es sich mit brauner Färbung, in Salzsäure mit gelbbrauner. Durch Darstellung in Ätherlösung hoffte ich zu einem reinen Körper zu gelangen; jedoch schien nach ganztägigem Erhitzen der größte Teil der nudelförmigen Gebilde des Natriummalonesters wenig verändert, so daß die Reaktion in Ätherlösung schwieriger verlaufen dürfte. Bei einer Wiederholung des Versuches in Benzollösung verwandte ich einen größeren Überschuß an Ester (9 g statt 5,7) und erhitzte das Gemisch (1 g Natrium, 6 g Dimethylpyron) c. 8 Stunden nur auf 50—60°. Die Braunfärbung wurde vermieden, völlige Lösung trat jedoch nicht ein. Das Filtrat erstarrte im Exsiccator schnell zu einer festen, zusammenhängenden, aus Stäbchen bestehenden Masse. In der mehrfach angegebenen Art behandelt erschien der Körper als weiße Substanz mit gelblichem Schimmer; nach eintägigem Stehen im Exsiccator war sie bereits hellgelb gefärbt; im zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt nahm sie mit der Zeit eine zitronengelbe Farbe an. Der Dimethylpyrongehalt und das Nichtauftreten einer Eisenchloridreaktion wurde besonders nachgewiesen.

I. Analyse des hellbraunen Produktes:

0,2377 g gaben 0,4363 g CO_2 und 0,1136 g H_2O.

II. Analyse des weiß-gelblichen Produktes:

0,2674 g gaben 0,4933 g CO_2 und 0,1337 g H_2O

0,5533 g gaben nach Abrauchen mit H_2SO_4 0,1420 g Na_2SO_4.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12}H_{15}O_6Na$	I	II
% C = 51,77	50,06	50,31
„ H = 5,43	5,35	5,59
„ Na = 8,28		8,32.

XII. Versuche zur Darstellung von Additionsprodukten des Natriummalonesters mit tertiären Aminen.

Das aus Dimethylpyron mit Natriummalonester erhaltene Additionsprodukt rief den Gedanken wach, ähnliche Produkte mit tertiären Aminen darzustellen. Nach einigen in folgendem beschriebenen Versuchen scheinen solche Produkte sich nicht mit derselben Leichtigkeit erhalten zu lassen, mit der das Dimethylpyron reagiert. Ob sie nicht trotzdem dargestellt werden können, muß einstweilen dahingestellt bleiben. Da auch Cineol nicht leicht mit Natriummalonester reagiert, so ist das Additionsvermögen des Dimethylpyrons dem Einfluß des Carbonyls zuzuschreiben.

Notwendig erwies sich bei diesen Versuchen die Bestimmung der Löslichkeit des Natriummalonsäurediäthylesters in Benzol.

Löslichkeit des Natriummalonsäurediäthylesters in siedendem Benzol.

Eine nach der bekannten Methode aus 1,15 g Natriumdraht und 9 (ber. 8) g Malonsäurediäthylester bereitete Suspension des Natriummalonesters in c. 40 ccm trocknem Benzol wurde 3 Stunden am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht und das gelblich gefärbte Benzol über ein trocknes Filter abgesaugt. Beim Erkalten schied sich eine gelatinöse Masse aus, die unter dem Mikroskop betrachtet zum Teil aus feinen Haaren bestand, hier und da auch mit Stäbchen durchsetzt schien.

Der Natriummalonester wurde darauf wieder mit trocknem Benzol übergossen, eine Stunde gekocht und das Benzol über ein trocknes Filter in ein vorher gewogenes Reagierrohr mit seitlichem Ansatz abgesaugt. Nach dem Erkalten wurde gewogen, dann der Inhalt des Rohres in einer Porzellanschale verdunstet, der Rückstand verascht, mit Wasser aufgenommen, in einer Platinschale eingedampft, dann vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und abgeraucht.

I. 19,1002 g Lösung gaben 0,1891 g Na_2SO_4.
II. 21,1424 g „ „ 0,2002 g „

Aus der Menge des erhaltenen Natriumsulfates wurde die des Natriummalonesters berechnet:

100 g Lösung enthalten 2,536 bez. 2,427 g,
im Mittel 2,4815 g Natriummalonester.

Bei längerem Kochen von Natriummalonester mit Benzol wird das Salz zu einem sehr kleinen Teil in ölige Produkte verwandelt, welche eine Eisenchloridfärbung geben.

Pyridin und Natriummalonester.

Die Suspension von Natriummalonester in Benzol ging beim Erhitzen mit etwas mehr als der für 1 Molekül berechneten Menge käuflichen, nicht destillierten Pyridins nur zum Teil, dagegen ganz nach Verdoppelung der Pyridin-Menge in Lösung. Von einigen Verunreinigungen abfiltriert erstarrte diese im Exsiccator, der mit Natronkalk und Chlorcalcium beschickt war, sofort zu einer weißen, zusammenhängenden, gelatinösen, aus feinen Haaren bestehenden Masse, die nach dem Absaugen, Waschen mit wasserfreiem Äther und Stehen im Exsiccator als ein trockner, fester, rein weißer Körper erschien, dem der Pyridingeruch nur schwach anhaftete.

Er wurde nach dreitägigem Stehen im nicht evacuierten Exsiccator analysiert. Eine Verbrennung von 0,4326 g mit Kupferoxyd ergab keinen Stickstoff.

0,5527 g gaben nach dem Abrauchen mit H_2SO_4
0,2245 g Na_2SO_4.

Berechnet für		Gefunden
Natriummalonester	Natriummalonester + Pyridin	
% Na = 12,7	8,8	13,17.

Der Körper besteht demnach aus Natriummalonester. Mit gereinigtem Pyridin entstand keine Lösung von Natriummalonester, wie mit dem rohen Pyridin.

Chinolin, Chinaldin, Dimethylanilin und Natriummalonester.

Bei längerem Erhitzen des in Benzol oder Äther suspendierten Natriummalonesters mit der für 1 oder 2 Moleküle berechneten Menge über KOH destillierten Chinolins ging nur ein geringer Teil in Lösung, der beim Erkalten als Gallerte sich abschied.

Bei Anwesenheit eines Überschusses von Chinaldin löste sich der Natriummalonester trotz anhaltenden Erhitzens nur wenig in Benzol; beim Erkalten schieden sich gelatinöse Haargebilde ab. Nach Waschen mit trocknem Benzol und Äther wurde die Substanz einen Tag im Vacuum getrocknet. Bei der Destillation mit KOH und Wasser ging eine Milch von neutraler Reaktion und schwachem Chinaldingeruch über, die, da sie mit verdünnter Salzsäure eine klare Lösung gab, nicht aus Benzol bestehen konnte.

0,5284 g gaben nach Abrauchen mit H_2SO_4
0,1919 g Na_2SO_4.

Berechnet für 1 Chinaldin + 1 Natriummalonester	Natriummalonester	Gefunden
% Na = 7,08	12,7	11,8.

Auch Dimethylanilin und Dimethylamidoazobenzol scheinen nicht zu reagieren. Dagegen führt reines Piperidin, wenn 2 Moleküle auf 1 Molekül Malonester angewandt werden, in kurzer Zeit vollständige, grüngelbe Lösung herbei, aus der beim Erkalten eine Masse von feinen Nädelchen auskristallisiert. Die im Exsiccator getrocknete Substanz, die auch an der Luft ziemlich beständig zu sein scheint, scheidet mit Wasser ein bald in Lösung gehendes Öl ab, färbt verdünnte Eisenchloridlösung hellbraun unter Abscheidung von Flöckchen und gibt bei der Destillation mit Kalilauge ein stark alkalisches Destillat von Piperidin- und Pyridingeruch. Da Piperidin als sekundäres Amin mit Malonester in mehrfacher Weise reagieren kann (z. B. Bildung eines Malonsäurepiperids u. s. w.), so unterzog ich diesen Körper keiner weiteren Untersuchung.

XIII. Anlagerung von Malonester an Sorbinsäure-äthylester.

Der Sorbinester

$$CH_3\,CH = CH - CH = CH - COOC_2H_5,$$

dessen Anlagerungsvermögen ich einer Prüfung unterzog, könnte in folgender verschiedener Weise mit Malonester reagieren:

1) An der $\alpha\beta$— Doppelbindung:

$$CH_3\,CH = CH - \underset{\displaystyle CH\,(COOC_2H_5)_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2\,COOC_2H_5.$$

2) An den $\alpha\delta$— Kohlenstoffen:

$$CH_3\,\underset{\displaystyle CH\,(COOC_2H_5)_2}{\underset{|}{CH}} - CH = CH - CH_2 - COOC_2H_5.$$

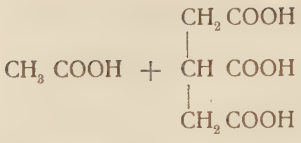
3) In $\gamma\delta$— Stellung:

$$CH_3\,\underset{\displaystyle CH\,(COOC_2H_5)_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH = CH\;COOC_2H_5.$$

Zur Ermittelung der Konstitution des entstandenen Produktes wurde folgender Weg eingeschlagen:

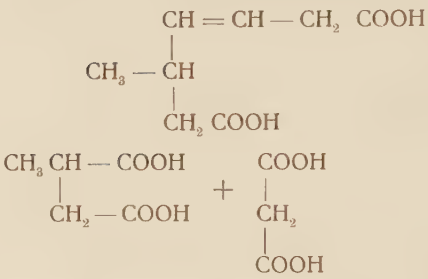
Das Reaktionsprodukt wurde durch Stehenlassen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur verseift, die durch Ansäuern und Ausäthern gewonnene ölige Tricarbonsäure zur Kohlensäureabspaltung auf c. 160° erhitzt und die resultierende Dicarbonsäure in kalter alkalischer Lösung der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, wobei an der Stelle der Doppelbindung Sprengung der Kohlenstoffkette eintreten muß. Unter dieser Voraussetzung müssen folgende Oxydationsprodukte entstehen:

1) aus $CH_3\,CH = CH - \underset{\displaystyle CH_2\,COOH}{\underset{|}{CH}}$



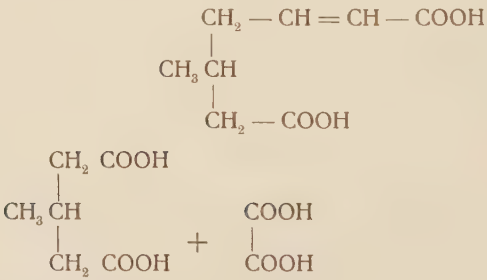
Essigsäure + Tricarballylsäure
(Smp. 162—164°).

2) aus



Methylbernsteinsäure + Malonsäure
(Smp. 112°).

3) aus



β-Methylglutarsäure + Oxalsäure
(Smp. 85—86°).

Bei wiederholten Versuchen war wider Erwarten Tricarballylsäure als Oxydationsprodukt nicht aufzufinden. Ich erhielt vielmehr Oxalsäure und in geringer Menge eine der Methylbernsteinsäure sehr ähnliche Säure. Da ich bei einem diesbezüglichen Versuche aus Malonsäure durch Oxydation mit $KMnO_4$ Oxalsäure gewann, so könnte die Anlagerung wenigstens zum Teil nach 2) in $\alpha\delta$ — Stellung eingetreten sein. Es kann dies jedoch erst dann mit Sicherheit behauptet werden, wenn bei einer Wiederholung der Versuche die Aufarbeitung auf die Trennung der Oxalsäure bez. Malonsäure von der Brenz-

weinsäure eingerichtet ist und hierbei letztere in besserer Ausbeute erhalten wird.[1])

Darstellung der Sorbinsäure.

Die Sorbinsäure entsteht nach der von Doebner[2]) angegebenen Vorschrift aus Crotonaldehyd, Malonsäure und Pyridin. (Den Crotonaldehyd stellte ich dar durch Kondensation von Acetaldehyd mit Kaliumcarbonat und Zersetzen des entstandenen Aldols durch Destillation.)

Crotonaldehyd (40 g), Malonsäure (60 g) und Pyridin (60 g) werden am Rückflußkühler im Wasserbad 3 Stunden erhitzt. Die Reaktion tritt sofort unter lebhafter Entwickelung von CO_2 ein. Nach Beendigung derselben wird die Mischung mit Eis gekühlt und mit Schwefelsäure übersättigt, nach mehreren Stunden die in langen Nadeln ausgeschiedene Sorbinsäure abfiltriert; kleine Mengen der Säure und des entstandenen Sorbinöls werden dem Filtrat noch durch Äther entzogen.

Die auf diese Weise gewonnene Sorbinsäure ist nach einmaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser rein (Smp. 134°). Die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte vom Gewicht des angewandten Crotonaldehyds.

Sorbinsäureäthylester.

Den Äthylester der Sorbinsäure beschrieb zuerst Hofmann[3]) als eine „farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem, an Benzoëäther erinnerndem Geruch", bei 195,5° siedend. Ich bewirkte die Esterificierung sowohl mit Alkohol und wenig konz. H_2SO_4, als auch durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung und fand in beiden Fällen, daß der Ester beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck die hohe Temperatur nicht erträgt, sondern sich verändert (polymerisiert?).

So erhielt ich bei der Darstellung mit H_2SO_4 aus 25 g Säure nur 10,5 g Ester vom Siedepunkt 190—197°.

[1]) Die weitere Untersuchung hat Herr Sponnagel übernommen.

[2]) Berichte 33, 2141.

[3]) Hofmann, Liebigs Annalen 110, 137.

Dann aber stieg das Thermometer unablässig, wobei unangenehm riechende Öle destillierten. Der so gewonnene nochmals rektifizierte Ester hält sich nicht lange, sondern gesteht nach einigen Wochen zu einem zähflüssigen, gelben Öl. Im Vacuum dagegen destilliert er unzersetzt, wird jedoch auch dann mit der Zeit zähflüssig.

Anlagerung von Malonester an Sorbinester.

Bei der Anlagerung von Natriummalonester an Sorbinester resultieren bei Anwendung eines Atoms Natrium nach der Kohlensäureabspaltung dunkelbraune, äußerst zähflüssige Öle, die sich schwierig weiter verarbeiten lassen. Zu guten Ergebnissen gelangt man dagegen, wenn man die Reaktion in Benzollösung mit $^1/_5$ Atom Natrium und $1^1/_{10}$ Molekül Malonester vor sich gehen läßt.

0,9 g Natriumdraht wurden nach der bekannten Methode in Benzollösung mit 35 g Malonsäurediäthylester umgesetzt und zu der Natriummalonestersuspension 28 g Sorbinester (1 Mol.) gefügt. Um Braunwerden des Reaktionsgemisches zu verhindern, wurde nur auf 50—60° erhitzt. Nach c. 8 Stunden hatte sich der Natriummalonester bis auf verschwindende Teilchen gelöst, die Flüssigkeit war rotgelb gefärbt und zeigte schwache Fluorescenz. Nach Abdestillieren des Benzols wurde mit dem Vierfachen der auf Malonester und Sorbinester berechneten Menge Kalilauge versetzt und mit Alkohol und Wasser bis zur homogenen Lösung verdünnt. Nach vierzehntägigem Stehen des verschlossenen Kolbens bei Zimmertemperatur ließ ich den Alkohol an der Luft abdunsten und säuerte die fast klare Lösung, in der sich nur einige Flocken abgeschieden hatten, bis zur Reaktion auf Methylorange mit Salzsäure an, ätherte die trübe Lösung mehrfach aus und schüttelte sie dann noch dreimal mit Essigäther durch. Nach Abdestillieren der beiden Lösungsmittel vereinigte ich den geringen braunen, flüssigen Rückstand des Essigäthers mit dem des Äthers. Beim Erhitzen im Schwefelsäurebade begann von c. 110° ab die CO_2 Entwickelung, die von 125° an besonders lebhaft von statten

ging. Ich steigerte die Temperatur langsam bis 160° und hatte nach beendeter CO_2 Abspaltung 33,4 g eines bräunlichen Öles, welches die gesuchte Dicarbonsäure enthält.

Diäthylester der Dicarbonsäure.

$C_8H_{10}O_4(C_2H_5)_2$.

15 g der so erhaltenen Säure werden in der fünffachen Menge absoluten Äthylalkohols gelöst und in die Lösung Chlorwasserstoff eingeleitet, bis eine Gewichtszunahme von c. 2% eingetreten ist. Nach 7stündigem Kochen am Rückflußkühler wird der Alkohol abdestilliert; dann wird mit Wasser und Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und die rückständige braune Flüssigkeit, deren Gewicht nach völliger Vertreibung des Äthers 15,3 g betrug, unter vermindertem Druck destilliert.

(Durch Ansäuern der alkalischen Lösung und Ausäthern gewann ich 1,5 g eines braunen Öls.)

Die Destillation bei 27—28 mm Druck hatte folgendes Ergebnis:

Vorlauf:	75—85°	0,63 g	klar, farblos, Geruch des Sorbinesters.
Zwischenlauf:	90—150°	0,44 g	farblos.
Hauptlauf:	157—159°	11,37 g	klare, farblose, bewegliche Flüssigkeit.
Nachlauf:	163—171°	2,06 g	farblos, zuletzt schwach gelblich.
Rückstand:		0,8 g	braune, zähflüssige Masse.

Nach Verseifen des Vorlaufs mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge fiel beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein weißer Niederschlag. In heißem Wasser löslich, beim Erkalten auskristallisierend, hatte er den Smp. 134° der Sorbinsäure.

Auch der Zwischenlauf lieferte nach der Verseifung beim Ansäuern einen Niederschlag von Sorbinsäure. Durch Ausäthern der salzsauern Flüssigkeit erhielt ich Stäbchen, die nach Abpressen auf Ton fast weiß, in heißem Wasser löslich waren und bei 130—132° nach vorherigem Sintern schmolzen (Unreine Sorbinsäure).

Die Hauptfraktion wurde nochmals destilliert und nach Abtrennung eines reichlichen Vorlaufs von 158—160° bei 26 mm Druck aufgefangen.

Man erhält so ein wasserhelles, farbloses Öl von angenehm obstartigem Geruch. Beim Erhitzen desselben bilden sich stechend riechende Dämpfe. Die alkoholische Lösung gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung; ein Tropfen alkalischer Permanganatlösung wird sofort unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat entfärbt (die frisch bereitete Sodalösung allein wirkte nicht entfärbend). Eine Bromlösung in Chloroform, die ich unter Eiskühlung zutropfen ließ, wird ebenfalls entfärbt. Die Lösung des Esters nimmt dabei Gelbfärbung an und entwickelt schließlich Bromwasserstoff. Im Vacuum abgedunstet lieferte sie während der Dauer der Beobachtung kein festes Bromid.

Der Ester läßt sich monatelang unverändert aufbewahren.

I. 0,2932 g Ester gaben 0,6757 g CO_2 und 0,2472 g H_2O.
II. 0,2095 g Ester gaben 0,4850 g CO_2 und 0,1770 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12}H_{20}O_4$	I	II
% C = 63,11	62,85	63,14
„ H = 8,83	9,43	9,45.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol.

Constante = 51.

I. 0,4209 g Ester gaben in 10,61 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,928°.

II. 0,4209 g Ester gaben in 20,79 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,475°.

Molekulargewicht berechnet für	Gefunden	
$C_{12}H_{20}O_4$	I	II
228	218	217,4.

Bestimmung der Verseifungszahl.

0,2310 g Ester werden mit Barytwasser versetzt und unter Ausschluß von CO_2 5—6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure zurücktitriert.

Barytwasser	Salzsäure
f = 0,1074	f = 0,0514
50,0 ccm	63,3 ccm.

Verbraucht zur Verseifung des Esters 2,13 ccm Barytwasser (N-L).

Berechnet für $^1/_2$ $C_{12}H_{20}O_4$	Gefunden
114.	109.

Dicarbonsäure.

$C_8H_{12}O_4$.

Der bei der zweiten Destillation des Esters von diesem abgetrennte Vorlauf wurde mit Kalilauge verseift, die Flüssigkeit von einer geringen flockigen Trübung, die beim Ansäuern mit Salzsäure entstand, abfiltriert und durch Ausäthern ein gelbes, zähflüssiges Öl saurer Reaktion gewonnen, das, im Vacuum getrocknet, äußerst hygroskopisch war und zur Äquivalentgewichtsbestimmung im verschlossenen Röhrchen abgewogen wurde. Die so erhaltene Dicarbonsäure ist vermutlich nicht ganz rein.

0,2725 g verbrauchten 29,3 ccm Barytlösung (f = 0,0923)
0,1404 g „ 15,3 ccm „ desselben Faktors.

Berechnet für $C_8H_{12}O_4$	Gefunden	
86	100,7	99,6.

Oxydation der Dicarbonsäure.

17—18 g des nach der Kohlensäureabspaltung erhaltenen Öls wurden in 14 g Na_2CO_3 und 180 ccm Wasser gelöst und bei 0—2° unter wiederholtem Zusatz von Wasser mit gepulvertem $KMnO_4$ versetzt, bis dessen Farbe längere Zeit bestehen blieb (nach Zusatz von 43,5 g). Das überschüssige Permanganat entfärbte ich mit Wasserstoffsuperoxyd, saugte vom ausgeschiedenen Mangandioxyd ab und kochte dasselbe mehrmals mit Wasser aus.

Zur Trennung der bereits bei früheren Versuchen aufgefundenen Oxalsäure von der erwarteten Tricarballylsäure wurde nunmehr das gelbgefärbte Filtrat mit Essigsäure und Calciumchloridlösung versetzt (vorzuziehen ist zur Vermeidung von Chlor Calciumacetat), auf

dem Wasserbade erwärmt und der ausgeschiedene Niederschlag auf ein Hartfilter abgesaugt. Nach dem Auswaschen wurde er im Dampftrockenschrank getrocknet und gewogen (= 5,66 g Calciumoxalat + $1 H_2O$, entsprechend 3,5 g $C_2H_2O_4$). Durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausäthern wurden schön ausgeprägte, monokline Saulen erhalten. Bei langsamem Erhitzen zeigten sie den Schmelzpunkt 99° nach Zusammenbacken bei 98°, dann trat Sublimation, Entweichen des Kristallwassers und gegen 125° Zersetzung ein. (Aus Äther umkristallisierte Oxalsäure verhält sich ebenso.) Die alkoholische Lösung gab keine $FeCl_3$ Reaktion, die Prüfung auf Malonsäure nach Kleemann ergab deren Abwesenheit, auch mit salzsaurem Semicarbazid wurde ein Versuch mit negativem Resultate angestellt.

Das Filtrat vom Calciumsalze wurde, da tricarballylsaures Blei in Essigsäure löslich ist, mit Natriumcarbonat genau neutralisiert, zum Sieden erhitzt und frisch dargestellte Bleiacetatlösung im Überschuß zugefügt. Der ausgeschiedene weiße Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen, in Wasser aufgeschlämmt und c. 4 Stunden Schwefelwasserstoff in der Hitze eingeleitet. Nachdem dann der Kolben noch 2 Tage unter Schwefelwasserstoffdruck gestanden hatte, wurde das Schwefelblei abfiltriert, sorgfältig ausgewaschen und das Filtrat zur Trockne verdampft. Falls Tricarballylsäure entstanden war, mußte sie an dieser Stelle nachzuweisen sein. Aber obwohl ich das Bleisalz nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelte, erhielt ich nur sehr wenig eines harzigen Rückstandes, in dem Tricarballylsäure nicht aufzufinden war.

Das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde mit Salzsäure im Überschuß versetzt, vom Chlorblei abgesaugt und mit Äther mehrfach geschüttelt. Nach Abdunsten des Äthers und der Essigsäure, zuletzt im Vacuum, blieb ein braunes Öl zurück, das mit weißen, gekreuzten Nadeln durchsetzt war. Durch Abpressen auf porösem Ton vom Öl befreit, waren die Kristalle ziemlich weiß und schmolzen von 105—110° zu einer gelblichen Flüssigkeit; bei

c. 185° trat Gasentwickelung, dann Zersetzung ein. Sie waren leicht löslich in Wasser und Alkohol, die alkoholische Lösung gab keine $FeCl_3$ Reaktion.

Aus Benzol-Alkohol wurde die Substanz in sternförmig angeordneten, fächerartig ausgebildeten Kristallen erhalten, die völlig denen der Brenzweinsäure aus demselben Lösungsmittel ähnelten. Smp. 109—110° (Smp. der Brenzweinsäure 112°).

Äquivalentgewichtsbestimmung.

0,1407 g verbrauchten 19,55 ccm Barytlösung (f = 0,10743).

Berechnet für Brenzweinsäure	Gefunden
66	67.

Aus der Lösung des Baryumsalzes wurde nach Verschwinden der Phenolphtaleïn-Rotfärbung nach Zusatz eines Tropfens ganz verdünnter Salpetersäure zur Neutralisierung das Silbersalz gefällt und dieses nach dem Auswaschen im Dampftrockenschrank getrocknet.

0,1298 g im Schiffchen verbrannt gaben 0,0926 g CO_2, 0,0457 g H_2O und 0,0798 g Silber.

Berechnet auf Brenzweinsaures Silber $C_5H_6O_4Ag_2$	Gefunden
C = 17,3	19,5
H = 1,75	3,9
Ag = 62,4	61,5.

Bei der geringen Menge der angewandten Substanz konnte ich keine genauen Resultate erwarten.

Der ausgeätherten Lösung entzieht Essigester ein gelbes Öl, aus dem sich mit der Zeit noch eine geringe Menge etwas unreiner Kristalle erhalten lassen (0,25 g). Dieselben liefern beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat keine Malonsäurereaktion und schmelzen nach einmaligem Umkristallisieren bei 110°.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil 5

Experimenteller Teil.

I. Benzoylacetonnatrium und Natriummalonester 10

II. Benzoylacetophenonnatrium und Natriummalonester 13

III. p. Oxybenzalacetophenonnatrium und Natriummalonester . . . 15

IV. Salicylalacetophenonnatrium und Natriummalonester 20

V. Anisal-Acetophenon und Natriummalonester 23

VI. Benzal-p-oxyacetophenon-Natrium und Natriummalonester . . . 27

VII. Verhalten von Halogenwasserstoff gegen p- und o-Oxybenzal-acetophenon und Benzal-p-oxyacetophenon 29

VIII. Natrium-p-Oxyzimtsäuremethylester und Natriummalonsäurediäthylester 35

IX. Addition von Natriummalonester an 2,6-Dimethylpyron 38

X. Addition von Natriummethylmalonsäurediäthylester an Dimethylpyron 47

XI. Addition von Natriummalonsäuredimethylester an Dimethylpyron 48

XII. Versuche zur Darstellung von Additionsprodukten des Natriummalonesters mit tertiären Aminen 50

XIII. Anlagerung von Malonester an Sorbinsäureäthylester 53

Lebenslauf.

Am 5. Mai 1883 bin ich, Paul Friedrich Carl Weißheimer, als Sohn des Fabrikbesitzers Carl Weißheimer und seiner Ehefrau Margarete geb. Schill zu Andernach a. Rh. geboren. Ich besuchte zunächst das Progymnasium meiner Vaterstadt, darauf das Kaiserin Augusta-Gymnasium zu Coblenz, das ich Ostern 1901 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Universitäten Halle, Berlin und Bonn. An letzterer unterzog ich mich am 5. März 1903 dem Verbandsexamen. Darauf wandte ich mich nach Halle, wo ich das examen rigorosum am 19. Januar 1905 bestand.

Während meines Studiums nahm ich an den Vorlesungen und praktischen Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten teil:

In Halle: Baumert, Conrad, Dorn, Friedberg, Klebs, Liepmann, Lüdecke, Mez, Riehl, Schultze, Sobernheim, Uphues, Vaihinger, Volhard, Vorländer.

In Berlin: Fischer, Gabriel, van't Hoff, Martens, Schmoller.

In Bonn: Anschütz, Rimbach, Schroeter.

Ihnen allen meinen verbindlichsten Dank.